百度文库

天津大学 第六版 物理化学下册习题答案

VISIT…

LANZAROTE Caliente.COM

第七章 电化学

7.1 用铂电极电解 $CuCl_2$ 溶液。通过的电流为 20A，经过 15min 后，问：（1）在阴极上能析出多少质量的 Cu?（2）在的 27℃，100kPa 下阳极上能析出多少体积的的 Cl_2（g）？

解：电极反应为：阴极：$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ 阳极： $2Cl^- - 2e^- \rightarrow Cl_2$（g）

则：z= 2

根据：$Q = nzF = It$

$$n(\mathrm{Cu}) = \frac{It}{zF} = \frac{20\times 15}{2\times 96500} = 9.326\times 10^{-2}\,\mathrm{mol}$$

因此：m（Cu）$=n$（Cu）$\times M$（Cu）$= 9.326\times10^{-2}\times63.546 = 5.927$g

又因为：n（Cu）$= n$（Cl_2） pV（Cl_2）$= n$（Cl_2）RT

因此：$V(\mathrm{Cl_2}) = \dfrac{n(\mathrm{Cl_2})\ RT}{p} = \dfrac{0.09326\times 8.314\times 300}{100\times 10^3} = 2.326\mathrm{dm^3}$

7.2 用 Pb（s）电极电解 $PbNO_3$ 溶液。已知溶液浓度为 1g 水中含有 $PbNO_3$ 1.66×10^{-2}g。通电一定时间后，测得与电解池串联的银库仑计中有 0.1658g 的银沉积。阳极区的溶液质量为 62.50g，其中含有 $PbNO_3$ 1.151g，计算 Pb^{2+}的迁移数。

解法 1：解该类问题主要依据电极区的物料守恒（溶液是电中性的）。显然阳极区溶液中 Pb^{2+}的总量的改变如下：

$$n_{电解后}(\tfrac{1}{2}\mathrm{Pb^{2+}}) = n_{电解前}(\tfrac{1}{2}\mathrm{Pb^{2+}}) + n_{电解}(\tfrac{1}{2}\mathrm{Pb^{2+}}) - n_{迁移}(\tfrac{1}{2}\mathrm{Pb^{2+}})$$

则：$n_{迁移}(\tfrac{1}{2}\mathrm{Pb^{2+}}) = n_{电解前}(\tfrac{1}{2}\mathrm{Pb^{2+}}) + n_{电解}(\tfrac{1}{2}\mathrm{Pb^{2+}}) - n_{电解后}(\tfrac{1}{2}\mathrm{Pb^{2+}})$

$$n_{电解}(\tfrac{1}{2}\mathrm{Pb^{2+}}) = n_{电解}(\mathrm{Ag}) = \frac{m(\mathrm{Ag})}{M(\mathrm{Ag})} = \frac{0.1658}{107.9} = 1.537\times 10^{-3}\,\mathrm{mol}$$

$$n_{电解前}(\tfrac{1}{2}\mathrm{Pb^{2+}}) = \frac{(62.50-1.151)\times 1.66\times 10^{-2}}{331.2\times \frac{1}{2}} = 6.150\times 10^{-3}\,\mathrm{mol}$$

$$n_{电解后}(\tfrac{1}{2}\mathrm{Pb^{2+}}) = \frac{1.151}{331.2\times \frac{1}{2}} = 6.950\times 10^{-3}\,\mathrm{mol}$$

$$n_{迁移}(\tfrac{1}{2}\mathrm{Pb^{2+}}) = 6.150\times10^{-3} + 1.537\times10^{-3} - 6.950\times10^{-3} = 7.358\times10^{-4}\,\mathrm{mol}$$

$$t(\mathrm{Pb^{2+}}) = \frac{n_{迁移}(\frac{1}{2}\mathrm{Pb^{2+}})}{n_{电解}(\frac{1}{2}\mathrm{Pb^{2+}})} = \frac{7.358\times 10^{-4}}{1.537\times 10^{-3}} = 0.479$$

解法 2：解该类问题主要依据电极区的物料守恒（溶液是电中性的）。显然阳极区溶液中 NO_3^- 的总量的改变如下：

$$n_{电解后}(NO_3^-)=n_{电解前}(NO_3^-)+n_{迁移}(NO_3^-)$$

则：$n_{迁移}(NO_3^-)=n_{电解后}(NO_3^-)-n_{电解前}(NO_3^-)$

$$n_{电解后}(NO_3^-)=n_{电解后}(\frac{1}{2}Pb^{2+})=\frac{1.151}{331.2\times 1/2}=6.950\times10^{-3}\,mol$$

$$n_{电解前}(NO_3^-)=n_{电解前}(\frac{1}{2}Pb^{2+})=\frac{(62.50-1.151)\times1.66\times10^{-2}}{331.2\times 1/2}=6.150\times10^{-3}\,mol$$

$$n_{迁移}(NO_3^-)=6.950\times10^{-3}-6.150\times10^{-3}=8.00\times10^{-4}mol$$

$$t(NO_3^-)=\frac{n_{迁移}(NO_3^-)}{n_{电解}}=\frac{8.0\times10^{-4}}{1.537\times10^{-3}}=0.521$$

则：　$t(Pb^{2+})=1-t(NO_3^-)=1-0.521=0.479$

7.3 用银电极电解 $AgNO_3$ 溶液。通电一定时间后，测知在阴极上析出 0.078g 的 Ag，并知阳极区溶液中 23.376g，其中含 $AgNO_3$0.236g。已知通电前溶液浓度为 1kg 水中溶有 7.39g
$AgNO_3$。求 Ag^+ 和 NO_3^- 迁移数。

解法 1：解法 1：解该类问题主要依据电极区的物料守恒（溶液是电中性的）。显然阳极区溶液中 Ag^+ 的总量的改变如。

$$n_{电解后}(Ag^+)=n_{电解前}(Ag^+)+n_{电解}(Ag^+)-n_{迁移}(Ag^+)$$

则：$n_{迁移}(Ag^+)=n_{电解前}(Ag^+)+n_{电解}(Ag^+)-n_{电解后}(Ag^+)$

$$n_{电解}(Ag^+)=\frac{m(Ag)}{M(Ag)}=\frac{0.078}{107.9}=7.229\times10^{-4}\,mol$$

$$n_{电解前}(Ag^+)=\frac{(23.376-0.236)\times7.39\times10^{-3}}{169.87}=1.007\times10^{-3}\,mol$$

$$n_{电解后}(Ag^+)=\frac{0.236}{169.87}=1.389\times10^{-3}\,mol$$

$$n_{迁移}(Ag^+)=1.007\times10^{-3}+7.229\times10^{-4}-1.389\times10^{-3}=3.403\times10^{-4}mol$$

$$t(Ag^+)=\frac{n_{迁移}(Ag^+)}{n_{电解}}=\frac{3.403\times10^{-4}}{7.229\times10^{-4}}=0.47$$

则：$t(NO_3^-)=1-t(Ag^+)=1-0.471=0.53$

解法 2：解该类问题主要依据电极区的物料守恒（溶液是电中性的）。显然阳极区溶液中 NO_3^- 的总量的改变如下：

$$n_{电解后}(NO_3^-)=n_{电解前}(NO_3^-)+n_{迁移}(NO_3^-)$$

则：$n_{迁移}(NO_3^-)=n_{电解后}(NO_3^-)-n_{电解前}(NO_3^-)$

$$n_{电解后}(NO_3^-)=n_{电解后}(Ag^+)=\frac{0.236}{169.87}=1.389\times10^{-3}\,mol$$

$$n_{电解前}(NO_3^-)=n_{电解前}(Ag^+)=\frac{(23.376-0.236)\times7.39\times10^{-3}}{169.87}=1.007\times10^{-3}\,mol$$

$n_{迁移}(NO_3^-)=1.389\times10^{-3}-1.007\times10^{-3}=3.820\times10^{-4}mol$

$$n_{电解}(Ag^+)=\frac{m(Ag)}{M(Ag)}=\frac{0.078}{107.9}=7.229\times10^{-4}\,mol$$

$$t(NO_3^-)=\frac{n_{迁移}(NO_3^-)}{n_{电解}}=\frac{3.820\times10^{-4}}{7.229\times10^{-4}}=0.53$$

则：　$t(Ag^+)=1-t(NO_3^-)=1-0.528=0.47$

7.4 在一个细管中，于 $0.3327mol\cdot dm^{-3}$ 的 $GdCl_3$ 溶液的上面放入 $0.073mol\cdot dm^{-3}$ 的 LiCl 溶液，使它们之间有一个明显的界面。令 5.594mA 的电流直上而下通过该管，界面不断向下移动，并且一直是很清晰的。3976s 以后，界面在管内向下移动的距离相当于 $1.002cm^{-3}$ 的溶液在管中所占的长度。计算在实验温度 25℃下，$GdCl_3$ 溶液中的 $t(Gd^{3+})$ 和 $t(Cl^-)$。

解：此为用界面移动法测量离子迁移数。

$1.002cm^{-3}$ 溶液中所含 Gd^{3+} 的物质的量为：

$$n(Gd^{3+})=cV=0.03327\times1.002\times10^{-3}=3.3337\times10^{-5}mol$$

所以 Gd^{3+} 和 Cl^- 的的迁移数分别为：

$$t(Ge^{3+})=\frac{Q(Ge^{3+})}{Q}=\frac{n(Ge^{3+})zF}{It}=\frac{3.3337\times10^{-5}\times3\times96500}{5.594\times10^{-3}\times3976}=0.434$$

$t(Cl^-)=1-t(Gd^{3+})=1-0.434=0.566$

7.5 已知25℃时0.02mol·dm^{-3}KCl溶液的电导率为0.2768S·m^{-1}。一电导池中充以此溶液，在25℃时测得其电阻为453W。在同一电导池中装入同样体积的质量浓度为0.555 mol·dm^{-3}的$CaCl_2$溶液，测得电阻为1050W。计算（1）电导池系数；（2）$CaCl_2$溶液的电导率；（3）$CaCl_2$溶液的摩尔电导率。

解：（1）电导池系数为

$K_{cell} = kR = 0.2768' \ 453 = 125.4\ m^{-1}$ $\kappa = K_{cell}G = \frac{K_{cell}}{R}$ 即$K_{cell} = \kappa R$

则： K_{cell}= 0.2768×453 = 125.4m^{-1}

（2）$CaCl_2$溶液的电导率

$$\kappa = \frac{K_{cell}}{R} = \frac{125.4}{1050} = 0.1994 S \cdot m^{-1}$$

（3）$CaCl_2$溶液的摩尔电导率

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} = \frac{0.1194 \times 110.983}{0.555 \times 10^3} = 0.02388 S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$$

7.6.已知25℃时$\Lambda_m^\infty(NH_4Cl) = 0.012625 S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$，$t(NH_4^+) = 0.4907$。试计算$\Lambda_m^\infty(NH_4^+)$及$\Lambda_m^\infty(Cl^-)$。

解：离子的无限稀释电导率和电迁移数有以下关系

$$t_+ = \frac{\nu_+ \Lambda_{m,+}^\infty}{\Lambda_m^\infty} \qquad t_- = \frac{\nu_- \Lambda_{m,-}^\infty}{\Lambda_m^\infty}$$

$$\Lambda_m^\infty(NH_4^+) = \frac{t(NH_4^+)\ \Lambda_m^\infty(NH_4Cl)}{\nu_+} = \frac{0.4907 \times 0.012625}{1} = 6.195 \times 10^{-3} S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$$

$$\Lambda_m^\infty(Cl^-) = \frac{t(Cl^-)\ \Lambda_m^\infty(NH_4Cl)}{\nu_-} = \frac{(1-0.4907) \times 0.012625}{1} = 6.430 \times 10^{-3} S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$$

或 $\Lambda_m^\infty = \nu_+ \Lambda_{m,+}^\infty + \nu_- \Lambda_{m,-}^\infty$

$$\Lambda_m^\infty(Cl^-) = \Lambda_m^\infty(NH_4Cl) - \Lambda_m^\infty(NH_4^+) = 0.012625 - 6.195 \times 10^{-3} = 6.430 \times 10^{-3} S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$$

7.7 25℃将电导率为 0.14S·m^{-1} 的 KCl 溶液装入一电导池中，测得其电阻为 525W。在同一电导池中装入 0.1 mol·dm^{-3} 的 $NH_3\cdot H_2O$ 溶液，测得电阻为 2030W。利用表 7.3.2 中的数据计算 $NH_3\cdot H_2O$ 的解离度 a 及解离常熟 $K^{\ominus}$。

解：查表知 $NH_3\cdot H_2O$ 无限稀释摩尔电导率为

$$\Lambda_m^\infty(NH_3\cdot H_2O)=\Lambda_m^\infty(NH_4^+)+\Lambda_m^\infty(OH^-)$$

$$=73.5\times10^{-4}+198\times10^{-4}=271.5\times10^{-4}S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$$

$$a=\frac{\Lambda_m(NH_3\cdot H_2O)}{\Lambda_m^\infty(NH_3\cdot H_2O)}=\frac{\kappa(NH_3\cdot H_2O)}{c(NH_3\cdot H_2O)\Lambda_m^\infty(NH_3\cdot H_2O)}$$

$$=\frac{K_{cell}G(NH_3\cdot H_2O)}{c(NH_3\cdot H_2O)\Lambda_m^\infty(NH_3\cdot H_2O)}=\frac{\kappa(KCl)\ R(KCl)}{c(NH_3\cdot H_2O)R(NH_3\cdot H_2O)\Lambda_m^\infty(NH_3\cdot H_2O)}$$

$$=\frac{0.141\times525}{0.1\times1000\times2030\times271.5\times10^{-4}}$$

$$=0.01344$$

$$K^{\ominus}=\frac{\left[c(NH_4^+)/c^{\ominus}\right]\left[c(OH^-)/c^{\ominus}\right]}{c(NH_3\cdot H_2O)/c^{\ominus}}=\frac{ca^2}{(1-a)c^{\ominus}}=\frac{0.01344^2\times0.1}{(1-0.01344)\times1}=1.834\times10^{-5}$$

7.8　25 ℃时水的电导率为 5.5×10^{-6} S·m^{-1}，密度为 997.0kg·m^{-2}。H_2O 中存在下列平衡：$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$，计算此时 H_2O 的摩尔电导率、解离度和 H^+ 的浓度。已知：$\Lambda_m^\infty(H^+)=349.65\times10^{-4}S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$，$\Lambda_m^\infty(OH^-)=198.0\times10^{-4}S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$。

解：$\Lambda_m(H_2O)=\dfrac{k(H_2O)}{c(H_2O)}=\dfrac{k(H_2O)}{\rho(H_2O)/M(H_2O)}$

$$=\frac{5.5\times10^{-6}}{997.09\times10^3/18}=9.93\times10^{-11}S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$$

$$\alpha=\frac{\Lambda_m(H_2O)}{\Lambda_m^\infty(H_2O)}=\frac{\Lambda_m(H_2O)}{\Lambda_m^\infty(H^+)+\Lambda_m^\infty(OH^-)}$$

$$=\frac{9.929\times10^{-11}S\cdot m^2\cdot mol^{-1}}{(3.49.65+198.0)\times10^{-4}S\cdot m^2\cdot mol^{-1}}=1.813\times10^{-9}$$

$$c(H^+)=ca=\rho(H_2O)/M(H_2O)a=\frac{997}{18}\times1.813\times10^{-9}=1.004\times10^{-7}mol\cdot md^{-3}$$

7.9 已知 25 ℃时水的离子积 K_w=1.008×10^{-14}，NaOH、HCl 和 NaCl 的 Λ_m^∞ 分别等于 0.024811 S·m^2·mol^{-1}，0.042616 S·m^2·mol^{-1} 和 0.0212545 S·m^2·mol^{-1}。

（1）求 25℃时纯水的电导率；

（2）利用该纯水配制 AgBr 饱和水溶液，测得溶液的电导率 κ（溶液）= 1.664×10^{-5} S·m^{-1}，求 AgBr（s）在纯水中的溶解度。

已知：Λ_m^∞（Ag^+）= 61.9×10^{-4}S·m^2·mol^{-1}，Λ_m^∞（Br^-）=78.1×10^{-4}S·m^2·mol^{-1}。

解：（1）水的无限稀释摩尔电导率为

$$\Lambda_m^\infty(H_2O)=\Lambda_m^\infty(HCl)+\Lambda_m^\infty(NaOH)-\Lambda_m^\infty(NaCl)$$
$$=0.042616+0.024811-0.012645=0.054777\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

纯水的电导率

$$K_w^\ominus=\frac{c(H^+)}{c^\ominus}\cdot\frac{c(OH^-)}{c^\ominus}=\left(\frac{ca}{c^\ominus}\right)^2\text{，即：}ca=\sqrt{K_w^\ominus}c^\ominus$$

$$a=\frac{\Lambda_m(H_2O)}{\Lambda_m^\infty(H_2O)},\quad \Lambda_m(H_2O)=\frac{\kappa(H_2O)}{c}$$

即有：
$$\kappa(H_2O)=\sqrt{K_w^\ominus}c^\ominus\Lambda_m^\infty(H_2O)$$
$$=\sqrt{1.008\times10^{-14}}\times1\times10^3\times0.054777=5.500\times10^{-6}\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$$

（2）κ（溶液）= κ（AgBr）+ κ（H_2O）

即：κ（AgBr）= κ（溶液）- κ（H_2O）

$$=1.664\times10^{-5}-5.500\times10^{-6}=1.114\times10^{-5}\text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$$

$$\Lambda_m(AgBr)\approx\Lambda_m^\infty(AgBr)=\Lambda_m^\infty(Ag^+)+\Lambda_m^\infty(Br^-)$$
$$=61.9\times10^{-4}+78.1\times10^{-4}=1.40\times10^{-2}\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Lambda_m(AgBr)=\frac{\kappa(AgBr)}{c},\quad \text{即}c=\frac{\kappa(AgBr)}{\Lambda_m(AgBr)}=\frac{1.114\times10^{-5}}{1.40\times10^{-2}}=7.957\times10^{-4}\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$$

7.10 应用德拜-休克尔极限公式计算 25℃时 0.002mol·kg^{-1}$CaCl_2$ 溶液中 γ（Ca^{2+}）、γ（Cl^-）和 $\gamma_\pm$。

解：离子强度

$$I=\frac{1}{2}\sum b_B z_B^2=\frac{1}{2}\left[0.002\times2^2+0.002\times2\times(-1)^2\right]=0.006\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

根据：$\lg\gamma_i=-Az_i^2\sqrt{I}$;　　　　$\lg\gamma_\pm=-Az_+|z_-|\sqrt{I}$

即有：$\lg\gamma(Ca^{2+})=-0.509\times 2^2\times\sqrt{0.006}=-0.1577$；$\gamma(Ca^{2+})=0.6995$

$\lg\gamma(Cl^-)=-0.509\times(-1)^2\times\sqrt{0.006}=-0.03943$；$\gamma(Cl^-)=0.9132$

$\lg\gamma_\pm=-Az_+|z_-|\sqrt{I}=-0.509\times 2\times|-1|\sqrt{0.006}=-0.07885$；$\gamma_\pm=0.8340$

7.11 现有 25℃时，$0.01mol\cdot kg^{-1}$ $BaCl_2$ 溶液。计算溶液的离子强度 I 以及 $BaCl_2$ 的平均离子活度因子 $\gamma_\pm$和平均离子活度。

解：离子强度

$$I=\frac{1}{2}\sum b_B z_B^2=\frac{1}{2}\left[0.01\times 2^2+0.01\times 2\times(-1)^2\right]=0.03mol\cdot kg^{-1}$$

根据：$\lg\gamma_\pm=-Az_+|z_-|\sqrt{I}=-0.509\times 2\times|-1|\times\sqrt{0.03}=-0.1763$；$\gamma_\pm=0.6663$

$$b_\pm=\left(b_+^{\nu_+}b_-^{\nu_-}\right)^{\nu}=\left(0.01\times 0.02^2\right)^{1/3}=1.587\times 10^{-2}\,mol\cdot kg^{-1}$$

$$a_\pm=\gamma_\pm\frac{b_\pm}{b^\ominus}=0.6663\times\frac{1.587\times 10^{-2}}{1}=0.01057$$

7.12 25℃时碘酸钡 $Ba(IO_4)_2$ 在纯水中的溶解度为 $5.46\times 10^{-4}mol\cdot dm^{-3}$。假定可以应用德拜-休克尔极限公式，试计算该盐在 $0.01\ mol\cdot dm^{-3}$ 中 $CaCl_2$ 溶液中的溶解度。

解：先利用 25 ℃时碘酸钡 $Ba(IO_4)_2$ 在纯水中的溶解度求该温度下其溶度积。 由于是稀溶液可近似看作 $b_B\approx c_B$，因此，离子强度为

$$I=\frac{1}{2}\sum b_B z_B^2=\frac{1}{2}\left[5.46\times 10^{-4}\times 2^2+5.46\times 10^{-4}\times 2\times(-1)^2\right]=1.638\times 10^{-3}\,mol\cdot kg^{-1}$$

$$\lg\gamma_\pm=-Az_+|z_-|\sqrt{I}=-0.509\times 2\times|-1|\times\sqrt{1.638\times 10^{-3}}=-0.04120;\quad \gamma_\pm=0.9095$$

$$K_{sp}=a(Ba^{2+})a^2(IO_4^-)=4\gamma_\pm^3\left(\frac{b_0}{b^\ominus}\right)^3=4\times 0.9095^3\times\left(\frac{5.46\times 10^{-4}}{1}\right)^3=4.898\times 10^{-10}$$

设在 $0.01\ mol\cdot dm^{-3}$ 中 $CaCl_2$ 溶液中 $Ba(IO_4)_2$ 的溶解度为 b ，则

$$I=\frac{1}{2}\sum b_B z_B^2=\frac{1}{2}\left[0.01\times 2^2+0.01\times 2\times(-1)^2+6b\right]=3(0.01+b)\,mol\cdot kg^{-1}$$

$$\lg\gamma_\pm=-Az_+|z_-|\sqrt{I}=-0.509\times 2\times|-1|\times\sqrt{3(0.01+b)}$$

$$K_{sp}=a\left(Ba^{2+}\right)a^2\left(IO_4^-\right)=4\gamma_\pm^3\left(\frac{b}{b^\ominus}\right)^3;\ b=\sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{4}}\times\frac{b^\ominus}{\gamma_\pm}$$

$$b=\sqrt[3]{\frac{4.898\times10^{-10}}{4}}\times\frac{b^\ominus}{\gamma_\pm}=\frac{4.966\times10^{-4}b^\ominus}{\gamma_\pm}$$

整理得到

$$\lg\gamma_\pm=-1.7632\times\sqrt{\left(0.01+4.966\times10^{-4}\right)/\gamma_\pm}$$

采用迭代法求解该方程得 $\gamma_\pm$=0.6563

所以在 0.01 mol·dm^{-3} 中 $CaCl_2$ 溶液中 $Ba(IO_4)_2$ 的溶解度为

$$b=\sqrt[3]{\frac{4.898\times10^{-10}}{4}}\times\frac{b^\ominus}{\gamma_\pm}=\frac{4.966\times10^{-4}\times1}{0.6563}=7.566\times10^{-4}\,\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

$c_B\approx b_B$ = 7.566×10^{-4}mol·dm^{-3}

7.13 电池 Pt|H_2（101.325kPa）|HCl（0.10 mol·kg^{-1}）|Hg_2Cl_2（s）|Hg 电动势 E 与温度 T 的关系为：

$$\frac{E}{\text{V}}=0.0694+1.881\times10^{-3}\frac{T}{\text{K}}-2.9\times10^{-6}\left(\frac{T}{\text{K}}\right)^2$$

（1）写出电池反应；

（2）计算 25 ℃时该反应的 Δ_rG_m、Δ_rS_m、Δ_rH_m 以及电池恒温可逆放电时该反应过程的 $Q_{r,m}$。

（3）若反应在电池外在同样条件恒压进行，计算系统与环境交换的热。

解：（1）电池反应为

$$\frac{1}{2}H_2(g)+\frac{1}{2}Hg_2Cl_2(s)=Hg(l)+HCl(aq)$$

（2）25 ℃时

$$E=0.0694+1.881\times10^{-3}\times298.15-2.9\times10^{-6}\times(298.15)^2=0.3724\text{V}$$

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_p=1.881\times10^{-3}-2\times2.9\times10^{-6}\times298.15=1.517\times10^{-4}\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$$

因此，$\Delta_rG_m= -zEF$ = -1×96500×0.3724 = -35.94 kJ·mol^{-1}

$$\Delta_rS=zF\left(\frac{dE}{dT}\right)_p=1\times96500\times1.517\times10^{-4}=14.64\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$\Delta_rH_m=\Delta_rG_m+T\Delta_rS_m$ = -35.94 + 14.64×298.15×10^{-3} = -31.57 kJ·mol^{-1}

$Q_{r,m} = T\Delta_r S_m = 4.36\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

（3）$Q_{p,m} = \Delta_r H_m = -31.57\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

7.14 25 ℃时，电池 Zn|ZnCl$_2$（0.555 mol·kg^{-1}）|AgCl（s）|Ag 的电动势 E = 1.015V。已知 $E^\ominus$（Zn^{2+}|Zn）=-0.7620V，$E^\ominus$（Cl$^-$|AgCl|Ag）=0.2222V，电池电动势的温度系数为：

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_p = -4.02\times10^{-4}\,\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$$

（1）写出电池反应；

（2）计算反应的标准平衡常数 $K^\ominus$；

（3）计算电池反应的可逆热 $Q_{r,m}$；

（4）求溶液中 ZnCl$_2$ 的平均离子活度因子 $\gamma_\pm$。

解：（1）电池反应为

$$\text{Zn（s）} + 2\text{AgCl（s）} = \text{Zn}^{2+} + 2\text{Cl}^- + 2\text{Ag（s）}$$

（2）　$\Delta_r G_m^\ominus = -RT\ln K^\ominus = -zE^\ominus F$

即：$$\ln K^\ominus = \frac{zE^\ominus F}{RT} = \frac{2\times\left[0.2222-(-0.7620)\right]\times96500}{8.314\times298.15} = 76.63$$

$$K^\ominus = 1.90\times10^{33}$$

（3）$$Q_{r,m} = T\Delta_r S_m = zFT\left(\frac{dE}{dT}\right)_p$$

$$= 2\times96500\times\left(-4.02\times10^{-4}\right)\times298.15 = -23.13\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

（4）$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF}\ln a\left(\text{Zn}^{2+}\right)a^2\left(\text{Cl}^-\right) = E^\ominus - \frac{RT}{zF}\ln 4\gamma_\pm^3\left(\frac{b_0}{b^\ominus}\right)^3$$

$$1.015 = 0.2222-(-0.7620) - \frac{8.314\times298.15}{2\times96500}\ln 4\gamma_\pm^3\left(\frac{0.5555}{1}\right)^3$$

$$\gamma_\pm = 0.5099$$

7.15 甲烷燃烧过程可设计成燃料电池，当电解质微酸性溶液时，电极反应和电池反应分别为：

阳极：CH$_4$（g）+ 2H$_2$O（l）= CO$_2$（g）+ 8H$^+$ + 8e$^-$

阴极：2 O$_2$（g）+ 8H$^+$ + 8e$^-$ = 2H$_2$O（l）

电池反应：　CH$_4$（g）+ 2 O$_2$（g）= CO$_2$（g）+　2H$_2$O（l）

已知，25℃时有关物质的标准摩尔生成吉布斯函数 $\Delta_f G_m^\ominus$ 为：

物质	CH_4（g）	CO_2（g）	H_2O（l）
$\Delta_f G_m^\ominus / kJ \cdot mol^{-1}$	-50.72	-394.359	-237.129

计算 25℃时该电池的标准电动势。

解：$\Delta_r G_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f G_m^\ominus(B)$

$= \Delta_f G_m^\ominus(CO_2，g)+2\Delta_f G_m^\ominus(H_2O，l)-\Delta_f G_m^\ominus(CH_4，g)-2\Delta_f G_m^\ominus(O_2，g)$

$=-394.359+2\times(-237.129)-(-50.72)$

$=-817.897 kJ \cdot mol^{-1}$

因为：$\Delta_r G_m^\ominus = -zE^\ominus F$

$$E^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{zF} = \frac{817.897\times10^3}{8\times96500} = 1.0595V$$

7.16 写出下列各电池的电池反应。应用表 7.7.1 的数据计算 25 ℃时各电池的电动势、各电池反应的摩尔 Gibbs 函数变及标准平衡常数，并指明的电池反应能否自发进行。

（1）$Pt|H_2$（100kPa）|HCl（a=0.8）|Cl_2（100kPa）| Pt

（2）Zn| Zn Cl_2（a=0.6）|AgCl（s）|Ag

（3）Cd| Cd^{2+}（a=0.01） ‖ Cl^-（a=0.5）| Cl_2（100kPa）| Pt

解：（1）电池反应：H_2（g）+ Cl_2（g）= 2HCl

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF}\ln a^2(HCl) = 1.3579 - \frac{8.314\times298.15}{2\times96500}\ln 0.8^2 = 1.3636V$$

$\Delta_r G_m = -zEF = -2\times1.3636\times96500 = -263.17 kJ \cdot mol^{-1}$

$\Delta_r G_m^\ominus = -RT\ln K^\ominus = -zE^\ominus F$

$$\ln K^\ominus = \frac{zE^\ominus F}{RT} = \frac{2\times[1.3579-0]\times96500}{8.314\times298.15} = 105.726$$

$$K^\ominus = 8.24\times10^{45}$$

$\Delta_r G_m^\ominus = -zE^\ominus F < 0$，故件下反自行。

（2）电池反应：Zn（s）+ 2AgCl（s）= $ZnCl_2$ + 2Ag（s）

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF}\ln a(ZnCl_2) = (0.22216+0.7620) - \frac{8.314\times298.15}{2\times96500}\ln 0.6 = 0.9907V$$

$\Delta_r G_m = -zEF = -2\times0.9907\times96500 = -191.20 kJ \cdot mol^{-1}$

$\Delta_r G_m^\ominus = -RT\ln K^\ominus = -zE^\ominus F$

$$\ln K^{\ominus} = \frac{zE^{\ominus}F}{RT} = \frac{2\times\left[0.22213-(\text{-}0.7620)\right]\times 96500}{8.314\times 298.15} = 76.626$$

$$K^{\ominus} = 1.898\times 10^{33}$$

$\Delta_r G_m < 0$，故件下反自行。

（3）电池反应： Cd（s）+ Cl_2（g）= Cd^{2+} + $2Cl^-$

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{zF}\ln a\left(Cd^{2+}\right)a^2\left(Cl^-\right)$$

$$= (1.3579+0.4032) - \frac{8.314\times 298.15}{2\times 96500}\ln 0.01\times(0.5)^2 = 1.8381\text{V}$$

$$\Delta_r G_m = -zEF = \text{-}2\times 1.8381\times 96500 = \text{-}354.75\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = \text{-}RT\ln K^{\ominus} = -zE^{\ominus}F$$

$$\ln K^{\ominus} = \frac{zE^{\ominus}F}{RT} = \frac{2\times\left[1.3579-(\text{-}0.4032)\right]\times 96500}{8.314\times 298.15} = 137.119$$

$$K^{\ominus} = 3.55\times 10^{59}$$

$\Delta_r G_m < 0$，故件下反自行。

7.17 应用表 7.4.1 的数据计算下列电池在 25 ℃时的电动势。

Cu| $CuSO_4$ （b_1=0.01mol·kg^{-1}） ‖ $CuSO_4$ （b_2=0.1mol·kg^{-1}）| Cu

解：该电池为浓差电池，电池反应为

$CuSO_4$ （b_2=0.1mol·kg^{-1}） → $CuSO_4$ （b_1=0.01mol·kg^{-1}）

查表知，$\gamma_\pm$（$CuSO_4$，b_1=0.01mol·kg^{-1}）= 0.41

$\gamma_\pm$（$CuSO_4$，b_2=0.1mol·kg^{-1}）= 0.16

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_1(CuSO_4)}{a_2(CuSO_4)}$$

$$= -\frac{RT}{zF}\ln\frac{\gamma_{\pm,1}b_1/b^{\ominus}}{\gamma_{\pm,2}b_2/b^{\ominus}} = -\frac{8.314\times 298.15}{2\times 96500}\ln\frac{0.41\times 0.01}{0.16\times 0.10} = 0.01749\text{V}$$

7.18 电池 Pt|H_2（100kPa）|HCl（b=0.10 mol·kg^{-1}）|Cl_2（100kPa）|Pt 在 25℃时电动势为 1.4881V，试计算 HCl 溶液中 HCl 的平均离子活度因子。

解：该电池的电池反应为

H_2（g，100kPa）+ Cl_2（g，100kPa）= 2HCl（b=0.10 mol·kg^{-1}）

根据 Nernst 方程

$$E=E^{\ominus}-\frac{RT}{zF}\ln\frac{a^2(\text{HCl})}{\left[p(\text{H}_2)/p^{\ominus}\right]\left[p(\text{Cl}_2)/p^{\ominus}\right]}=E^{\ominus}-\frac{RT}{zF}\ln a^2(\text{HCl})$$

$$1.4881=1.3579-\frac{8.314\times298.15}{2\times96500}\ln a^2(\text{HCl})$$

$$a(\text{HCl})=6.29\times10^{-3}$$

$$a(\text{HCl})=a_{\pm}^2=\gamma_{\pm}^2\left(\frac{b_{\pm}}{b^{\ominus}}\right)^2\text{，即}\gamma_{\pm}=\frac{b^{\ominus}}{b_{\pm}}\sqrt{a(\text{HCl})}=\frac{1}{0.10}\sqrt{6.29\times10^{-3}}=0.7931$$

7.19 25℃时，实验测定电池 Pb| $PbSO_4$（s）| H_2SO_4（0.01 mol·kg^{-1}）| H_2（g，$p^{\ominus}$）| Pt 的电动势为 0.1705V。已知 25℃时，$\Delta_f G_m^{\ominus}$（H_2SO_4，aq）= $\Delta_f G_m^{\ominus}$（SO_4^{2-}，aq）= -744.53kJ·mol^{-1}，$\Delta_f G_m^{\ominus}$（$PbSO_4$，s）= -813.0kJ·mol^{-1}。

（1）写出上述电池的电极反应和电池反应；

（2）求 25℃时的 $E^{\ominus}$（SO_4^{2-}| $PbSO_4$|Pb）；

（3）计算 0.01 mol·kg^{-1} H_2SO_4 溶液的 $a_{\pm}$和 $\gamma_{\pm}$。

解：（1）上述电池的电极反应和电池反应如下

正极：$2H^+ + 2e^- = H_2$（g，$p^{\ominus}$）

负极：Pb（s）+ SO_4^{2-} - $2e^-$ = $PbSO_4$（s）

电池反应：H_2SO_4（0.01 mol·kg^{-1}）+ Pb（s） = $PbSO_4$（s）+ H_2（g，$p^{\ominus}$）

（2）$\Delta_r G_m^{\ominus}=\sum_B \nu_B \Delta_f G_m^{\ominus}(B)$

$$=\Delta_f G_m^{\ominus}(\text{PbSO}_4\text{，s})+2\Delta_f G_m^{\ominus}(\text{H}_2\text{，g})-\Delta_f G_m^{\ominus}(\text{H}_2\text{SO}_4\text{，aq})-\Delta_f G_m^{\ominus}(\text{Pb，s})$$

$$=-813.0+0-(-744.53)-0$$

$$=-68.47\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

因为：$\Delta_r G_m^{\ominus}=-zE^{\ominus}F=-z\left(E^{\ominus}(\text{H}^+|\text{H}_2|\text{Pt})-E^{\ominus}(\text{SO}_4^{2-}|\text{PbSO}_4|\text{Pb})\right)F$

$$E^{\ominus}(\text{SO}_4^{2-}|\text{PbSO}_4|\text{Pb})=\frac{\Delta_r G_m^{\ominus}}{zF}=\frac{-68.47\times10^3}{2\times96500}=-0.3548\text{V}$$

（3）$E=E^{\ominus}-\frac{RT}{zF}\ln\frac{\left[p(\text{H}_2)/p^{\ominus}\right]}{a(\text{H}_2\text{SO}_4)}=E^{\ominus}-\frac{RT}{zF}\ln\frac{\left[p(\text{H}_2)/p^{\ominus}\right]}{a_{\pm}^3(\text{H}_2\text{SO}_4)}$

$$0.1705=\{0-(-0.3548)\}-\frac{8.314\times298.15}{2\times96500}\ln\frac{[100/100]}{a_{\pm}^3(\text{H}_2\text{SO}_4)}$$

$$a_{\pm}(\text{H}_2\text{SO}_4)=8.369\times10^{-3}$$

$$b_{\pm}(H_2SO_4)=\left\{(b_{H^+})^2 b_{SO_4^{2-}}\right\}^{1/3}=(0.02^2\times0.01)^{1/3}=1.5874\times10^{-2}\,mol\cdot kg^{-1}$$

$$a_{\pm}(H_2SO_4)=\gamma_{\pm}\left(\frac{b_{\pm}}{b^{\ominus}}\right),$$

$$即\gamma_{\pm}=\frac{b^{\ominus}}{b_{\pm}}a_{\pm}(H_2SO_4)=\frac{1}{1.5874\times10^{-2}}\times8.3694\times10^{-3}=0.527$$

7.20 浓差电池 Pb│$PbSO_4$（s）│$CdSO_4$（b_1，$\gamma_{\pm,1}$）‖ $CdSO_4$（b_2，$\gamma_{\pm,2}$）│$PbSO_4$（s）│Pb，其中 b_1=0.2 mol·kg^{-1}，$\gamma_{\pm,1}$=0.1；b_2=0.02 mol·kg^{-1}，$\gamma_{\pm,2}$=0.32，已知在两液体接界处 Cd^{2+}离子的迁移数的平均值为 t（Cd^{2+}）=0.37。

（1）写出电池反应；

（2）计算 25 ºC 时液体接界电势 E(液界)及电池电动势 E；

解：电池反应

$$CdSO_4\ (a_{\pm,1}) \rightarrow CdSO_4\ (a_{\pm,2})$$

由 7.7.6 式

$$E(液界)=(t_+-t_-)\frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{\pm,1}}{a_{\pm,2}}$$

$$a_{\pm,1}=\gamma_{\pm,1}\frac{b_{\pm,1}}{b}=0.1\times\frac{0.2}{1}=0.02;\quad a_{\pm,2}=\gamma_{\pm,2}\frac{b_{\pm,2}}{b}=0.32\times\frac{0.02}{1}=6.4\times10^{-3}$$

$$E(液界)=(0.37-0.63)\times\frac{8.314\times298.15}{2\times96500}\ln\frac{0.02}{6.4\times10^{-3}}=3.805\times10^{-3}\,V$$

电池电动势

$$E=E(浓差)+E(液界)=\frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{\pm,1}}{a_{\pm,2}}+(t_+-t_-)\frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{\pm,1}}{a_{\pm,2}}=2t_+\frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{\pm,1}}{a_{\pm,2}}$$

$$=2\times0.37\times\frac{8.314\times298.15}{2\times96500}\ln\frac{0.02}{6.4\times10^{-3}}=0.01083V$$

7.21 为了确定亚汞离子在水溶液中是以 Hg^+ 还是以 Hg_2^{2+}形式存在，涉及了如下电池

$$Hg\left|\begin{matrix}HNO_3\,0.1mol\cdot dm^{-3}\\ 硝酸汞0.263mol\cdot dm^{-3}\end{matrix}\right\|\left.\begin{matrix}HNO_3\,0.1mol\cdot dm^{-3}\\ 硝酸汞2.63mol\cdot dm^{-3}\end{matrix}\right|Hg$$

测得在 18℃ 时的 $E=29$ mV，求亚汞离子的形式。

解：设硝酸亚汞的存在形式为 Hg_2^{2+}，则电池反应为

$$2NO_3^-\left\{a_1\left(NO_3^-\right)\right\}+Hg_2\left(NO_3\right)_2\left\{a_2\left[Hg_2\left(NO_3\right)_2\right]\right\}\rightarrow$$
$$2NO_3^-\left\{a_2\left(NO_3^-\right)\right\}+Hg_2\left(NO_3\right)_2\left\{a_1\left[Hg_2\left(NO_3\right)_2\right]\right\}$$

电池电动势为

$$E=-\frac{RT}{zF}\ln\frac{a_2^2\left(NO_3^-\right)a_1\left[Hg_2\left(NO_3\right)_2\right]}{a_1^2\left(NO_3^-\right)a_2\left[Hg_2\left(NO_3\right)_2\right]}$$

作为估算，可以取 $a_1\left(NO_3^-\right)=a_2\left(NO_3^-\right)$； $a_1\left[Hg_2\left(NO_3\right)_2\right]\approx c_1\left[Hg_2\left(NO_3\right)_2\right]/c^\ominus$

$$a_2\left[Hg_2\left(NO_3\right)_2\right]\approx c_2\left[Hg_2\left(NO_3\right)_2\right]/c^\ominus$$ 。

$$E=-\frac{RT}{zF}\ln\frac{a_2^2\left(NO_3^-\right)a_1\left[Hg_2\left(NO_3\right)_2\right]}{a_1^2\left(NO_3^-\right)a_2\left[Hg_2\left(NO_3\right)_2\right]}$$
$$=-\frac{8.314\times291.15}{2\times96500}\ln\frac{0.263}{2.63}=29\text{mV}$$

所以硝酸亚汞的存在形式为 Hg_2^{2+}。

7.22 电池 Pt│H_2（g，100kPa）│待测 pH 的溶液 ‖ $1mol\cdot dm^{-3}$KCl│Hg_2Cl_2（s）│Hg，在 25℃时测得电池电动势 E=0.664V，试计算待测溶液的 pH。

解：电极及电池反应为

阳极：H_2（g，100kPa）- $2e^-$ = $2H^+$

阴极：Hg_2Cl_2（s）+ $2e^-$ = 2 Hg（l）+ 2 Cl^-

电池反应：H_2（g，100kPa）+ ： Hg_2Cl_2（s）= 2 Hg（l）+ $2H^+$ + 2 Cl^-

查表知（表 7.8.1），在所给条件下甘汞电极的电极电势为 0.2799 V，则：

$$E=E^\ominus-\frac{RT}{zF}\ln\frac{a^2\left(H^+\right)a^2\left(Cl^-\right)}{\left[p\left(H_2\right)/p^\ominus\right]}=0.2799-\frac{RT}{zF}\ln a^2\left(H^+\right)$$
$$0.664=0.2799-\frac{8.314\times298.15}{2\times96500}\ln a^2\left(H^+\right)$$

a（H^+）= 3.21×10^{-7}

pH=lg a（H^+）= lg3.21×10^{-7} = 6.49

7.23 在电池 Pt│H_2（g，100kPa）│HI 溶液（a=1）│I_2（s）│Pt 中，进行如下电池反应：

（1）H_2 （g，100kPa）+ I_2 （s） $\rightleftharpoons$ 2HI（a=1）

（2）$\frac{1}{2}H_2$（g，$p^\ominus$）＋$\frac{1}{2}I_2$（s）$\rightleftharpoons$ HI（aq,a=1）

应用表 7.7.1 的数据计算两个电池反应的 $E^\ominus$、$\Delta_r G_m^\ominus$ 和 $K^\ominus$。

解：（1）电池反应为 H_2（g，100kPa）+ I_2（s）$\rightleftharpoons$ 2HI（a=1）时，电池反应处于标准态，即有：

$E^\ominus$ = $E^\ominus$｛I^-（a=1）|I_2|Pt｝- $E^\ominus$｛H^+（a=1）|H_2（g，100kPa）|Pt｝

= $E^\ominus$｛I^-溶液（a=1）|I_2（s）|Pt｝

= 0.5353V

$$\Delta_r G_m^\ominus(1) = -zE^\ominus F = -2\times 0.5353\times 96500 = -103.31\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$K^\ominus(1) = \exp\left(\frac{-\Delta_r G_m^\ominus}{RT}\right) = \exp\left(\frac{103310}{8.314\times 298.15}\right) = 1.26\times 10^{18}$$

（2）电动势值不变，因为电动势是电池的性质，与电池反应的写法无关，$E^\ominus = 0.5353\text{V}$

Gibbs 自由能的变化值降低一半，因为反应进度都是 1 mol ，但发生反应的物质的量少了一半，即

$$\Delta_r G_m^\ominus(2) = \frac{1}{2}\Delta_r G_m^\ominus(1) = -51.66\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

根据平衡常数与 Gibbs 自由能变化值的关系，

$$K^\ominus(2) = \left[K^\ominus(1)\right]^{\frac{1}{2}} = \left[1.26\times 10^{18}\right]^{\frac{1}{2}} = 1.12\times 10^{9}$$

7.24 将下列反应设计成原电池，并应用表 7.7.的数据计算 25 时电池反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和 $K^\ominus$。

（1）$2Ag^+ + H_2$（g）= 2 Ag + $2H^+$

（2）$Cd + Cu^{2+} = Cd^{2+} + Cu$

（3）$Sn^{2+} + Pb^{2+} = Sn^{4+} + Pb$

（4）$2Cu^+ = Cu^{2+} + Cu$

解：（1）Pt|H_2（g，100kPa）|H^+（a=1）‖Ag^+（a=1）|Ag

$E^\ominus$（1）= $E^\ominus$（右）- $E^\ominus$（左）= 0.7994V

$$\Delta_r G_m^\ominus(1) = -zE^\ominus(1)F = -2\times 0.7994\times 96500 = -154.28\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$K^\ominus(1) = \exp\left(\frac{-\Delta_r G_m^\ominus(1)}{RT}\right) = \exp\left(\frac{2\times 0.7994\times 96500}{8.314\times 298.15}\right) = 1.07\times 10^{27}$$

（2）Cd│Cd^{2+}（a=1）│Cu^{2+}（a=1）│Cu

同理可求：$E^\ominus$（2）$=E^\ominus$（右）- $E^\ominus$（左）=0.3417-（-0.4032）=0.7449V

$$\Delta_r G_m^\ominus(2) = -zE^\ominus(2)F = -2\times0.7449\times96500 = -143.76\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$K^\ominus(2) = \exp(\frac{-\Delta_r G_m^\ominus(2)}{RT}) = \exp\left(\frac{2\times0.7449\times96500}{8.314\times298.15}\right) = 1.54\times10^{25}$$

（3）Pt│Sn^{2+}（a=1），Sn^{4+}（a=1）│Pb^{2+}（a=1）│Pb

同理可求：$E^\ominus$（3）$=E^\ominus$（右）- $E^\ominus$（左）= -0.1264 – 0.151 = -0.2774V

$$\Delta_r G_m^\ominus(3) = -zE^\ominus(3)F = -2\times(-0.2771)\times96500 = 53.54\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$K^\ominus(3) = \exp(\frac{-\Delta_r G_m^\ominus(3)}{RT}) = \exp\left(\frac{2\times(-0.2774)\times96500}{8.314\times298.15}\right) = 4.17\times10^{-10}$$

（4）Pt│Cu^{+}（a=1），Cu^{2+}（a=1）│Cu^{+}（a=1）│Cu

同理可求：$E^\ominus$（4）$=E^\ominus$（右）- $E^\ominus$（左）= 0.521 – 0.153 = 0.368V

$$\Delta_r G_m^\ominus(4) = -zE^\ominus(4)F = -2\times0.368\times96500 = -35.51\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$K^\ominus(4) = \exp(\frac{-\Delta_r G_m^\ominus(4)}{RT}) = \exp\left(\frac{2\times0.368\times96500}{8.314\times298.15}\right) = 1.67\times10^{6}$$

7.25 将反应 Ag（s）＋ $\frac{1}{2}Cl_2$（g）= AgCl（s）设计成原电池，已知在 25℃时，$\Delta_f H_m^\ominus$(AgCl，s)=-127.07kJ·mol^{-1}，$\Delta_f G_m^\ominus$(AgCl，s)=-109.79kJ·mol^{-1}，标准电极电势 $E^\ominus$（Ag^+│Ag）= 0.7994V，$E^\ominus$（Cl^-│Cl_2（g）│Pt）=1.3579V。

（1）写出电极反应和电池图示；

（2）求 25℃时电池可逆放电 2F 电荷量时的热 Qr;

（3）求 25℃时 AgCl 的活度积。

解：（1）电极反应和电池图示如下：

阳极：Ag（s）+ Cl^- - e^- = AgCl（s）

阴极：$\frac{1}{2}Cl_2$（g）+ e^- = Cl^-

电池图示：Ag|AgCl（s）|Cl^- ｛a（Cl^-）｝|Cl_2（g，$p^\ominus$）|Pt

（2） $\Delta_r G_m^{\ominus}=\sum_B \nu_B \Delta_f G_m^{\ominus}(B)$

$=\Delta_f G_m^{\ominus}(AgCl，s)-\frac{1}{2}\Delta_f G_m^{\ominus}(Cl_2，g)-\Delta_f G_m^{\ominus}(Ag，s)$ 同理

$=-109.79 kJ\cdot mol^{-1}$

同理可求：$\Delta_r H_m^{\ominus}=\Delta_f H_m^{\ominus}(AgCl，s)=-127.07 kJ\cdot mol^{-1}$

$$\Delta_r G_m^{\ominus}=\Delta_r H_m^{\ominus}-T\Delta_r S_m^{\ominus}$$

$$\Delta_r S_m^{\ominus}=\frac{\Delta_r H_m^{\ominus}-\Delta_r G_m^{\ominus}}{T}=\frac{\{-127.07-(-109.79)\}\times 10^3}{298.15}=-57.96 J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$

$Qr=nT\Delta_r S_m^{\ominus}=2\times 298.15\times$（-57.96）= -34.56kJ

（3）$\Delta_r G_m^{\ominus}=-zE^{\ominus}F$；即：$E^{\ominus}=-\frac{\Delta_r G_m^{\ominus}}{zF}=-\frac{-109.79\times 10^3}{1\times 96500}=1.1377V$

$E^{\ominus}=E^{\ominus}$（右）- $E^{\ominus}$（左）= 1.3579 $-E^{\ominus}$（Cl^- | AgCl（s） | Ag ）

$E^{\ominus}$（Cl^- | AgCl（s） | Ag ）= 1.3579 – 1.1378 = 0.2201V

解法 1：设计原电池：Ag | Ag^+ ‖ Cl^- | AgCl（s） | Ag

电池反应：AgCl（s） $\rightleftharpoons$ $Ag^+ + Cl^-$

$$E^{\ominus}(Cl^-|AgCl（s）|Ag)=E^{\ominus}(Ag^+|Ag)-\frac{RT}{zF}\ln a(Ag^+)a(Cl^-)$$

$$=E^{\ominus}(Ag^+|Ag)-\frac{RT}{zF}\ln K_{sp}^{\ominus}(AgCl)$$

$$0.2201=0.7994-\frac{8.314\times 298.15}{1\times 96500}\ln K_{sp}^{\ominus}(AgCl)$$

$$K_{sp}^{\ominus}(AgCl)=1.61\times 10^{-10}$$

解法 2：根据能斯特方程：

$$E^{\ominus}(Cl^-|AgCl（s）|Ag)=E^{\ominus}(Ag^+|Ag)+\frac{RT}{zF}\ln a(Ag^+)$$

$K_{sp}^{\ominus}(AgCl)=a(Ag^+)\ a(Cl^-)$，即：$a(Ag^+)=K_{sp}^{\ominus}(AgCl)/\ a(Cl^-)$

则：$E^{\ominus}(Cl^-|AgCl（s）|Ag)=E^{\ominus}(Ag^+|Ag)+\frac{RT}{zF}\ln K_{sp}^{\ominus}(AgCl)/\ a(Cl^-)$

$$0.2201=0.7994+\frac{8.314\times 298.15}{1\times 96500}\ln K_{sp}^{\ominus}(AgCl)/\ 1$$

$$K_{sp}^{\ominus}(AgCl)=1.61\times 10^{-10}$$

7.26 25℃时，电池 Pt│H_2（g，100kPa）│H_2SO_4（b）│Ag_2SO_4（s）│Ag 的标准电动势 $E^{\ominus}$=0.627V。已知 $E^{\ominus}$（Ag^+│Ag）= 0.7994V。

（1）写出电极反应和电池反应；

（2）25℃时实验测得 H_2SO_4 浓度为 b 时，上述电池的电动势为 0.623V。已知此 H_2SO_4 溶液的离子平均活度因子 $\gamma_{\pm}$= 0.7，求 b 为多少；

（3）计算 Ag_2SO_4（s）的活度积 $K_{sp}^{\ominus}$。

解：（1）电极反应和电池反应如下：

阳极：H_2（g，100kPa）- $2e^-$ = $2H^+$

阴极：Ag_2SO_4（s）+ $2e^-$ = 2Ag（s）+ SO_4^{2-}

电池反应：H_2（g，100kPa）+ Ag_2SO_4（s）= 2Ag（s）+ $2H^+$ + SO_4^{2-}

（2）$E^{\ominus}$ = $E^{\ominus}$（右）- $E^{\ominus}$（左）

= $E^{\ominus}$（SO_4^{2-}│Ag_2SO_4（s）│Ag）- $E^{\ominus}$ {H^+|H_2（g）|Pt}

即：$E^{\ominus}$（SO_4^{2-}│Ag_2SO_4（s）│Ag）= 0.627V

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{zF}\ln\ln\frac{a^2\left(H^+\right)a\left(SO_4^{2-}\right)}{\left[p\left(H_2\right)/p^{\ominus}\right]} = \left\{E^{\ominus}(右) - E^{\ominus}(左)\right\} - \frac{RT}{zF}\ln\frac{a^2\left(H^+\right)a\left(SO_4^{2-}\right)}{\left[p\left(H_2\right)/p^{\ominus}\right]}$$

$$a^2\left(H^+\right)a\left(SO_4^{2-}\right) = a_{\pm}^3 = \left(\gamma_{\pm}\frac{b_{\pm}}{b^{\ominus}}\right)^3 \text{ 且} b_{\pm} = b\sqrt[3]{4}$$

则：$E = \left\{E^{\ominus}(右) - E^{\ominus}(左)\right\} - \frac{RT}{zF}\ln 4\left(\gamma_{\pm}\frac{b}{b^{\ominus}}\right)^3$

$$0.623 = 0.627 - \frac{8.314\times 298.15}{2\times 96500}\ln 4\left(\frac{0.7b}{1}\right)^3$$

$b = 0.9984\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

（3）$E^{\ominus}(SO_4^{2-}|\ Ag_2SO_4(s)\ \ |\ Ag) = E^{\ominus}(Ag^+|\ Ag) + \frac{RT}{zF}\ln a\left(Ag^+\right)$

$K_{sp}^{\ominus}(Ag_2SO_4) = a^2\left(Ag^+\right)a\left(SO_4^{2-}\right)$，即：$a\left(Ag^+\right) = \sqrt{K_{sp}^{\ominus}(Ag_2SO_4)/\ a\left(SO_4^{2-}\right)}$

$$E^{\ominus}(SO_4^{2-}|\ Ag_2SO_4(s)\ \ |\ Ag) = E^{\ominus}(Ag^+|\ Ag) + \frac{RT}{zF}\ln\sqrt{K_{sp}^{\ominus}(Ag_2SO_4)/\ a\left(SO_4^{2-}\right)}$$

$$0.627 = 0.7994 + \frac{8.314\times 298.15}{2\times 96500}\ln K_{sp}^{\ominus}(Ag_2SO_4)/\ 1$$

$$K_{sp}^{\ominus}(Ag_2SO_4) = 1.481\times 10^{-6}$$

7.27 （1）已知 25℃时，H_2O（1）的标准摩尔生成焓和标准摩尔生成吉布斯函数分别为-285.83 kJ·mol^{-1} 和-237.129 kJ·mol^{-1}。计算在氢-氧燃料电池中进行下列反应时电池的电动势及其温度系数，

$$H_2(g,100kPa)+\frac{1}{2}O_2(g,100kPa)=H_2O(l)$$

（2）应用表 7.7.1 的数据计算上述电池的电动势。

解：（1）$\Delta_r G_m^{\ominus}=\sum_B \nu_B \Delta_f G_m^{\ominus}(B)$

$$=\Delta_f G_m^{\ominus}(H_2O,\ l)-\frac{1}{2}\Delta_f G_m^{\ominus}(O_2,\ g)-\Delta_f G_m^{\ominus}(H_2,\ g)=-237.129kJ\cdot mol^{-1}$$

同理同理可求：$\Delta_r H_m^{\ominus}=\Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O,\ l)=-285.83kJ\cdot mol^{-1}$

$\Delta_r G_m^{\ominus}=-zE^{\ominus}F$，即：$E^{\ominus}=-\frac{\Delta_r G_m^{\ominus}}{zF}=-\frac{-237.129\times 10^3}{2\times 96500}=1.229V$

$$\Delta_r G_m^{\ominus}=\Delta_r H_m^{\ominus}-T\Delta_r S_m^{\ominus}$$

$$\Delta_r S_m^{\ominus}=\frac{\Delta_r H_m^{\ominus}-\Delta_r G_m^{\ominus}}{T}=\frac{\{-285.83-(-237.129)\}\times 10^3}{298.15}=-163.344J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^{\ominus}=zF\left(\frac{dE}{dT}\right)_p$$

即：$\left(\frac{dE}{dT}\right)_p=\frac{\Delta_r S_m^{\ominus}}{zF}=-\frac{163.344}{2\times 96500}=-8.56\times 10^4 V\cdot K^{-1}$

（3）设计原电池为：

Pt│H_2（g，100kPa）│H^+（a=1）│O_2（g，100kPa）│Pt

$E^{\ominus}=E^{\ominus}$（右）- $E^{\ominus}$（左）

$=E^{\ominus}$｛OH^-|O_2（g，$p^{\ominus}$）|Pt｝- $E^{\ominus}$｛H^+|H_2（g，$p^{\ominus}$）|Pt｝

= 1.229V

7.28 已知 25 ℃时 $E^{\ominus}$（Fe^{3+} | Fe）= -0.036V，$E^{\ominus}$（Fe^{3+}，Fe^{2+}）=0.770V。试计算 25 ºC 时电极 Fe^{2+} | Fe 的标准电极电势 $E^{\ominus}$（Fe^{2+} | Fe）。

解：上述各电极的电极反应分别为

$Fe^{3+} + 3e^- = Fe$　　（1）

$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$　　（2）

$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$　　（3）

显然，（3）=（1）-（2），因此

$$\Delta_r G_m^\ominus(3)=\Delta_r G_m^\ominus(1)\text{-}\Delta_r G_m^\ominus(2)$$

$$-2E\left(Fe^{2+}\mid Fe\right)F=-3E\left(Fe^{3+}\mid Fe\right)F+E\left(Fe^{3+}\mid Fe^{2+}\right)F$$

$$E\left(Fe^{2+}\mid Fe\right)=\frac{3E\left(Fe^{3+}\mid Fe\right)-E\left(Fe^{3+}\mid Fe^{2+}\right)}{2}$$

$$=\frac{3\times(-0.036)-0.770}{2}$$

$$=-0.439\text{V}$$

7.29　已知 25 ℃时 AgBr 的溶度积 $K_{sp}^\ominus=4.88\times10^{-13}$，$E^\ominus$（$Ag^+\mid Ag$）= 0.7994V，$E^\ominus$（$Br^-\mid Br_2$（g）$\mid$Pt）=1.006V。试计算 25℃时。

（1）银-溴化银电极的标准电极电势 $E^\ominus$（$Br^-\mid$Ag Br（s）$\mid$ Ag）；

（2）Ag Br（s）的标准生成吉布斯函数。

解：（1）设计电池 Ag$\mid Ag^+ \parallel Br^- \mid$Ag Br（s）$\mid$ Ag，电池反应为

$$\text{Ag Br（s）} \rightleftharpoons Ag^+ + Br^-$$

根据 Nernst 方程

$$E=E^\ominus(Br^-\mid \text{Ag Br（s）}\mid Ag)-E^\ominus(Ag^+\mid Ag)-\frac{RT}{F}\ln K_{sp}(\text{Ag Br})$$

沉淀反应平衡时 E=0，所以

$$E^\ominus(Br^-\mid \text{Ag Br（s）}\mid Ag)=E^\ominus(Ag^+\mid Ag)+\frac{RT}{F}\ln K_{sp}(\text{Ag Br})$$

$$=0.7994+\frac{8.314\times298.15}{96500}\ln4.88\times10^{-13}$$

$$=0..0712\text{V}$$

（2）设计电池设计电池 Ag$\mid$Ag Br（s）$\parallel Br^-\mid Br_2$（l）$\mid$ Pt，电池反应为

$$\text{Ag（s）}+\frac{1}{2}Br_2\text{（l）}=\text{Ag Br（s）}$$

该反应为 Ag Br（s）的生成反应，

$$\Delta_r G_m^\ominus=-zE^\ominus F=-1\times(1.066-0.0712)\times96500=-96.0\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

7.30　25 ℃时用铂电极电解 1mol·dm^{-3} 的 H_2SO_4。

（1）计算理论分解电压；

（2）若两电极面积均为 1cm^3，电解液电阻为 100Ω，H_2（g）和 O_2（g）的超电势 η 与电流密度的关系分别为：

$$\frac{\eta\{H_2(g)\}}{V}=0.472+0.118\lg\frac{J}{A\cdot cm^{-2}}$$

$$\frac{\eta\{O_2(g)\}}{V}=1.062+0.118\lg\frac{J}{A\cdot cm^{-2}}$$

问当通过的电流为 1 mA 时，外加电压为若干。

解：（1）电解 H_2SO_4 溶液将形成电池：

$Pt\,|\,H_2$（g，100kPa）$|\,H^+$（a=1）$|\,O_2$（g，100kPa）$|\,Pt$

该电池的电动势 1.229 V 即为 H_2SO_4 的理论分解电压。

（2）计算得到 H_2（g）和 O_2（g）的超电势 η 分别为

$$\eta\{H_2(g)\}=0.472+0.118\lg 1\times10^{-3}=0.1180V$$

$$\eta\{O_2(g)\}=1.062+0.118\lg 1\times10^{-3}=0.7080V$$

电解质溶液电压降：$10^{-3}\times100=0.1$ V

因此外加电压为：$1.229+0.1+0.7080+0.1180=2.155V$

第十章　界面现象

10.1 请回答下列问题：

（1）常见的亚稳定状态有哪些？为什么会产生亚稳定状态？如何防止亚稳定状态的产生？

解：常见的亚稳定状态有：过饱和蒸汽、过热或过冷液体和过饱和溶液等。产生亚稳定状态的原因是新相种子难生成。如在蒸气冷凝、液体凝固和沸腾以及溶液结晶等过程中，由于要从无到有生产新相，故而最初生成的新相，故而最初生成的新相的颗粒是极其微小的，其表面积和吉布斯函数都很大，因此在系统中产生新相极其困难，进而会产生过饱和蒸气、过热或过冷液体和过饱和溶液等这些亚稳定状态，为防止亚稳定态的产生，可预先在系统中加入少量将要产生的新相种子。

（2）在一个封闭的钟罩内，有大小不等的两个球形液滴，问长时间恒温放置后，会出现什么现象？

解：若钟罩内还有该液体的蒸气存在，则长时间恒温放置后，出现大液滴越来越大，小液滴越来越小，并不在变化为止。其原因在于一定温度下，液滴的半径不同，其对应的饱和蒸汽压不同，液滴越小，其对应的饱和蒸汽压越大。当钟罩内液体的蒸汽压达到大液滴的饱和蒸汽压时。该蒸汽压对小液滴尚未达到饱和，小液滴会继续蒸发，则蒸气就会在大液滴上凝结，因此出现了上述现象。

（3）物理吸附和化学吸附最本质的区别是什么？

解：物理吸附与化学吸附最本质的区别是固体与气体之间的吸附作用力不同。物理吸附是固体表面上的分子与气体分子之间的作用力为范德华力，化学吸附是固体表面上的分子与气体分子之间的作用力为化学键力。

（4）在一定温度、压力下，为什么物理吸附都是放热过程？

解：在一定温度、压力下，物理吸附过程是一个自发过程，由热力学原理可知，此过程系统的 $\Delta G<0$。同时气体分子吸附在固体表面，有三维运动表为二维运动，系统的混乱度减小，故此过程的 $\Delta S<0$。根据 $\Delta G=\Delta H-T\Delta S$ 可得，物理吸附过程的 $\Delta H<0$。在一定的压力下，吸附焓就是吸附热 ，故物理吸附过程都是放热过程。

10.2 在 293.15 K 及 101.325kPa 下，把半径为 1×10^{-3}m 的汞滴分散成半径为 1×10^{-9}m 小汞滴，试求此过程系统的表面吉布斯函数变为多少？已知汞的表面张力为 $0.4865N\cdot m^{-1}$。

解：设大汞滴的半径为 r1，小汞滴的半径为 r2，小汞滴的数目为 N，因为分散前后的以及不变，故

$$\frac{4}{3}\pi r_1^3 = N\frac{4}{3}\pi r_2^3，即N=\left(\frac{r_1}{r_2}\right)^3=\left(\frac{1\times10^{-3}}{1\times10^{-9}}\right)^3=1\times10^{18}个$$

$$\Delta G=\int_{A_1}^{A_2}\gamma\mathbf{d}A=\gamma(A_2-A_1)=\gamma\left(N4\pi r_2^2-4\pi r_1^2\right)$$
$$=4\pi\gamma\left(Nr_2^2-r_1^2\right)=4\pi\times0.4865\times\left\{10^{18}\times\left(1\times10^{-9}\right)^2-\left(1\times10^{-3}\right)^2\right\}$$
$$=6.114\mathbf{J}$$

10.3 计算 373.15K 时，下列情况下弯曲液面承受的附加压。已知 373.15K 时水的表面张力为 58.91×10^{-3} $N\cdot m^{-1}$。

（1）水中存在的半径为 0.1μm 的小气泡；

（2）空气中存在的半径为 0.1μm 的小液滴；

（3）空气中存在的半径为 0.1μm 的小气泡。

解：根据 $\Delta p_s=\frac{2\gamma}{r}$

（1） $\Delta p_s(1)=\frac{2\gamma}{r}=\frac{2\times58.91\times10^{-3}}{0.1\times10^{-6}}=1.178\times10^3\,\mathbf{kPa}$

（2） $\Delta p_s(2)=\frac{2\gamma}{r}=\frac{2\times58.91\times10^{-3}}{0.1\times10^{-6}}=1.178\times10^3\,\mathbf{kPa}$

（3）空气中存在的小气泡有内外两个表面，且 $r_内\approx r_外$。

即： $\Delta p_s(3)=\frac{4\gamma}{r}=\frac{2\times58.91\times10^{-3}}{0.1\times10^{-6}}=2.356\times10^3\,\mathbf{kPa}$

10.4 293.15K 时，将直径为 0.1mm 的玻璃毛细管插入乙醇中。问需要在管内加入多大的压力才能防止液面上升？如不加任何压力，平衡后毛细管内液面高度为多少？已知该温度下乙醇的表面张力为 22.3×10^{-3} $N\cdot m^{-1}$，密度为 $789.4kg\cdot m^{-3}$，重力加速度为 $9.8m\cdot s^{-2}$。设乙醇能很好地润湿玻璃。

解：为防止管内液面上升，则所加压力恰好等于管内附加压，即

$$\Delta p_s=\frac{2\gamma}{r'}=\frac{2\gamma\cos\theta}{r}=\frac{2\times22.3\times10^{-3}\times1}{0.1\times10^{-3}/2}=\mathbf{882Pa}$$

$$\rho gh=\Delta p_s=\frac{2\gamma}{r'}=\frac{2\gamma\cos\theta}{r}$$

即：$h=\frac{2\gamma\cos\theta}{\rho gr}=\frac{2\times22.3\times10^{-3}\times1}{789.4\times9.8\times\left(0.1\times10^{-3}/2\right)}=0.115\mathbf{m}$

10.5 水蒸气迅速冷却至 298.15K 时可达过饱和状态。已知该温度下的表面张力为 71.97×10^{-3} $N\cdot m^{-1}$，密度为 $997kg\cdot m^{-3}$。当过饱和水蒸气压力为平液面水的饱和蒸汽压的 4 倍时，计算。

（1）开始形成水滴的半径；

（2）每个水滴中所含水分子的个数。

解：（1）根据 Kelvin 公式：$RT\ln\frac{p_r}{p}=\frac{2\gamma M}{\rho r}$

即：$r=\frac{2\gamma M}{\rho}/RT\ln\frac{p_r}{p}=\frac{2\times71.97\times10^{-3}\times18\times10^{-3}}{997}/\left(8.314\times298.15\ln4\right)=7.56\times10^{-10}\mathbf{m}$

（2）$N=nL=\frac{m}{M}L=\frac{\rho4\pi r^3}{3M}L=\frac{997\times4\pi\times\left(7.56\times10^{-10}\right)^3}{3\times18\times10^{-3}}\times6.02\times10^{23}=60$个

10.6 已知 $CaCO_3$(s)在 773.15K 时的密度 $3900kg\cdot m^{-3}$，表面张力为 1210×10^{-3} $N\cdot m^{-1}$，分解压力为 101.325Pa。若将 $CaCO_3$（s）研磨成半径为 30nm（$1nm=10^{-9}m$）的粉末，求其在 773.15K 时的分解压力。

解：根据 Kelvin 公式：$RT\ln\frac{p_r}{p}=\frac{2\gamma M}{\rho r}$

$$8.314\times773.15\ln\frac{p_r}{101.325}=\frac{2\times1210\times10^{-3}\times100.09\times10^{-3}}{3900\times30\times10^{-9}}$$

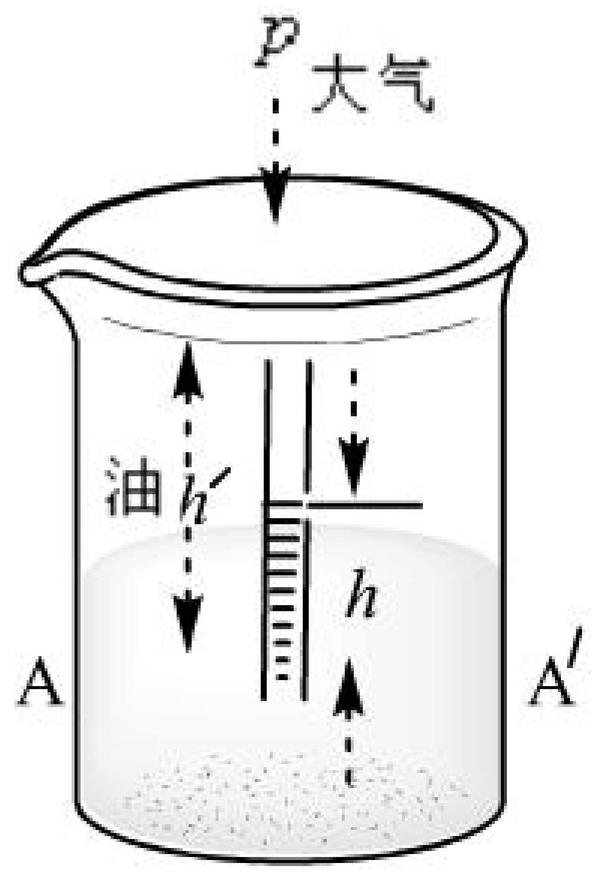
$$p_r=139.8\text{Pa}$$

10.7 在一定温度下，容器中加入适量的完全不互溶的某油类和水，将一直半径为 r 的毛细管垂直地固定在油-水界面之间，如下图（a）所示。已知谁能侵润毛细管壁，有则不能。在与毛细管同样性质的玻璃板上，滴上一小滴水。再在水上覆盖油，这时水对玻璃的润湿角为 θ，如下图（b）所示。油和水的密度分别用 ρ_O 和 ρ_W 表示，AA'为油-水界面，油层的深度为 h'。请导出水在毛细管中上升的高度 h 与油-水界面张力 γ^{OW} 之间的定量关系。

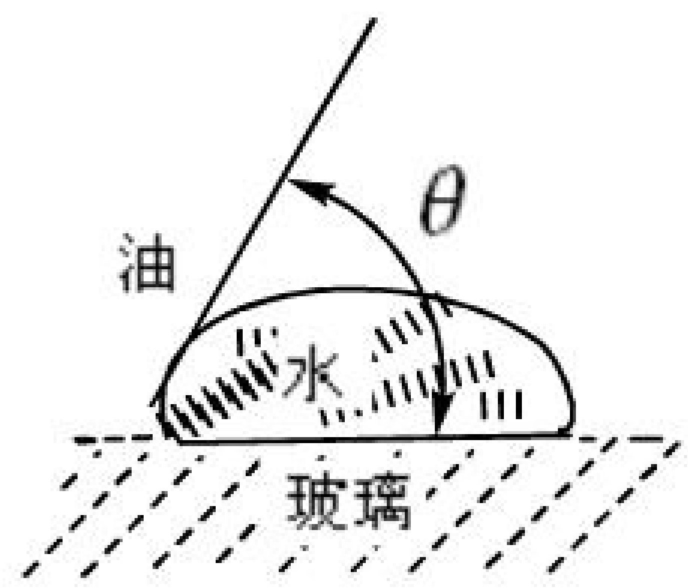
解：水在毛细管中上升的高度 h 是油-水界面产生附加压导致的。

$$\Delta p_s=\frac{2\gamma}{r'}=\frac{2\gamma\cos\theta}{r}=\left(\Delta\rho\right)gh=\left(\rho_{水}-\rho_{油}\right)gh$$

$$h=\frac{2\gamma\cos\theta}{\left(\rho_{水}-\rho_{油}\right)gr}$$



(a)



(b)

10.8 在 351.15K 时，用焦炭吸附 NH_3 气测得如下数据，设 $V^a \sim p$ 关系符合 $V^a = kp^n$ 方程。

p/kPa	0.7224	1.307	1.723	2.898	3.931	7.528	10.102
$V^a/dm^3\cdot kg^{-1}$	10.2	14.7	17.3	23.7	28.4	41.9	50.1

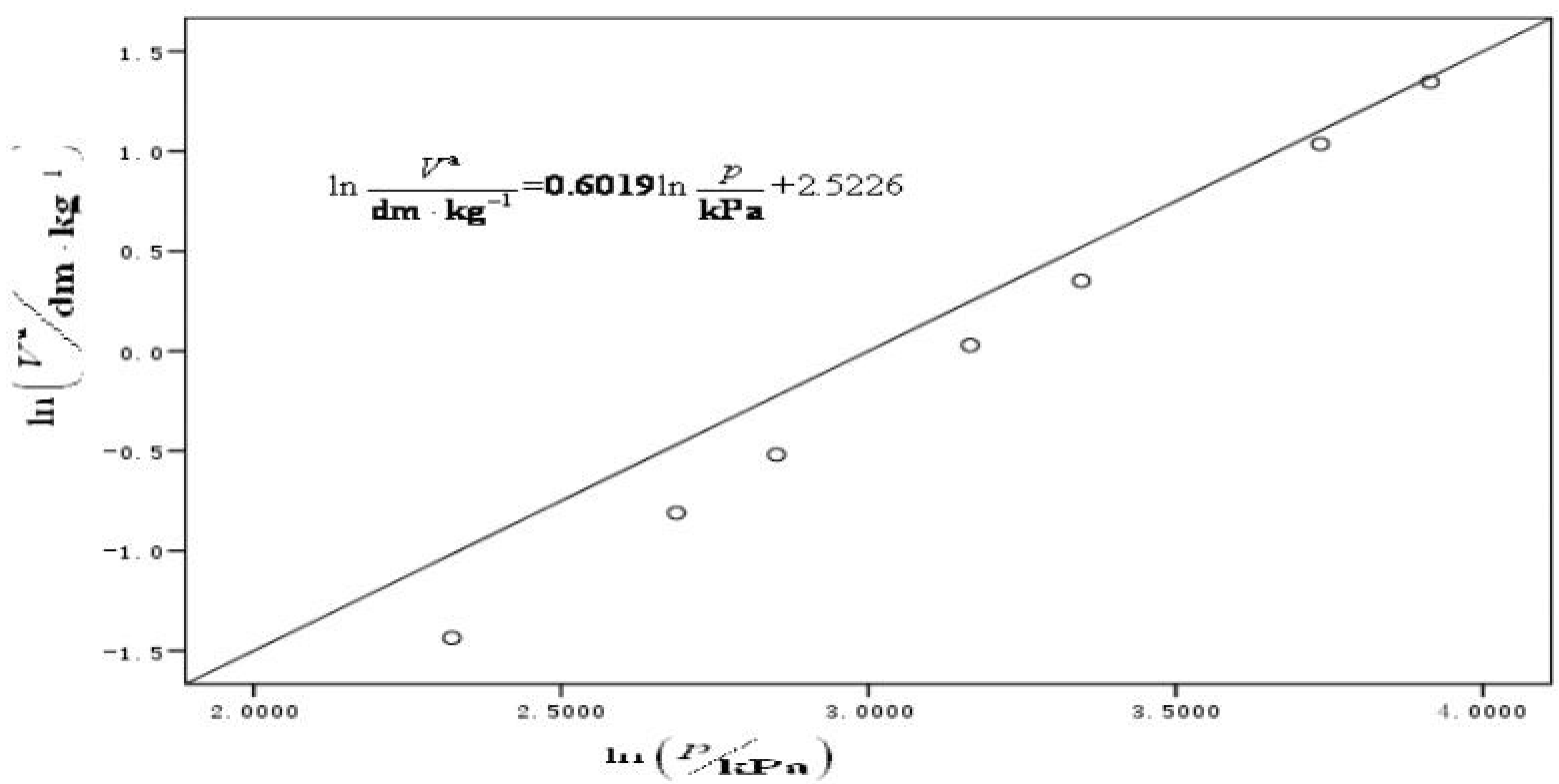
试求方程 $V^a = kp^n$ 中 k 及 n 的数值。

解：将方程 $V^a = kp^n$ 两边取对数得：

$$\ln\frac{V^a}{\mathrm{dm\cdot kg^{-1}}}=n\ln\frac{p}{\mathrm{kPa}}+\ln\frac{k}{\mathrm{dm\cdot kg^{-1}}}$$

ln（p/kPa）	-0.3252	0.2677	0.5441	1.0640	1.3689	2.0186	2.3127
ln（$V^a/dm^3\cdot kg^{-1}$）	2.3223	2.6878	2.8507	3.1655	2.3464	3.7353	3.9140

ln（$V^a/dm\cdot kg^{-1}$）～ln（p/kPa ）作图从而可求 k 及 n 的数值。



$$n = 0.6019$$

$$\ln\frac{k}{\mathbf{dm}^3\cdot\mathbf{kg}^{-1}}=2.5226\text{，即：}k=12.46\mathbf{dm}^3\cdot\mathbf{kg}^{-1}$$

10.9 已知 273.15K 时，用活性炭吸附 $CHCl_3$，其饱和吸附量为 93.8dm^3·kg^{-1}，若 $CHCl_3$ 的分压为 13.375kPa，其平衡吸附量为 82.5 dm^3·kg^{-1}。试求：

（1）朗缪尔吸附等温的 b 值；

（2）$CHCl_3$ 的分压为 6.6672 kPa 时，平衡吸附量为若干？

解：（1）根据朗缪尔吸附等温式：

$$\frac{V^{\mathrm{a}}}{V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{a}}}=\frac{bp}{1+bp}$$

$$\text{即：}b=\frac{V^{\mathrm{a}}}{p\left(V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{a}}-V^{\mathrm{a}}\right)}=\frac{82.5}{13.375\times(93.8-82.5)}=0.5459\mathbf{kPa}^{-1}$$

$$\text{（2）}\quad V^{\mathrm{a}}=\frac{bpV_{\mathrm{m}}^{\mathrm{a}}}{1+bp}=\frac{0.5459\times6.6672\times93.8}{1+0.5459\times6.6672}=73.58\mathbf{dm}^3\cdot\mathbf{kg}^{-1}$$

10.10 473.15K 时，测定氧气某催化剂表面上的吸附作用，当平衡压力分别为 101.325kPa 及 1013.25kPa 时，每千克催化剂的表面吸附氧的体积分别为 2.5×10^{-3}m^3 及 4.2×10^{-3}m^3（已换算为标准状况下的体积），假设该吸附作用服从朗缪尔公式，试计算当氧的吸附量为饱和吸附量的一半时，氧的平衡压力为若干？

解：根据朗缪尔吸附等温式：

$$V^{\mathrm{a}}=\frac{bp}{1+bp}V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{a}}$$

将上式重排得：

$$\frac{1}{V^{\mathrm{a}}}=\frac{1}{V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{a}}}+\frac{1}{V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{a}}bp}$$

$$\text{即有：}\quad\frac{1}{2.5\times10^{-3}}=\frac{1}{V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{a}}}+\frac{1}{101.325bV_{\mathrm{m}}^{\mathrm{a}}}\qquad(1)$$

$$\frac{1}{4.2\times10^{-3}}=\frac{1}{V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{a}}}+\frac{1}{1013.25bV_{\mathrm{m}}^{\mathrm{a}}}\qquad(2)$$

由（1）式和（2）式可得：

$$\frac{1}{V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{a}}}=0.22\mathrm{dm}^{-3}\qquad\qquad\frac{1}{b}=82.81\mathrm{kPa}$$

当 $V^a = V_m^a/2$ 时，有

$$\frac{2}{V_m^a} = \frac{1}{V_m^a} + \frac{82.81}{pV_m^a}，即 p = 82.81\text{kPa}$$

10.11 在 291.15K 的恒温条件下，用骨炭从醋酸水溶液中吸附醋酸。在不同的平衡浓度下，每千克骨炭吸附醋酸的物质的量如下：

$c/10^{-3}\text{mol·dm}^{-3}$	2.02	2.46	3.05	4.10	5.81	12.8	100	200	300
$n^a/\text{mol·kg}^{-1}$	0.202	0.244	0.299	0.394	0.541	1.05	3.38	4.03	4.57

将上述数据关系用朗缪尔吸附等温式关系表示，并求出式中的常数 n_m^a 及 b。

解：(1) 根据朗缪尔吸附等温式用于固体对溶液中溶质的吸附，其表达式为：

$$\frac{n^a}{n_m^a} = \frac{bc}{1+bc}，即 \frac{c}{n^a} = \frac{c}{n_m^a} + \frac{1}{bn_m^a}$$

以 $\frac{c}{n^a}$ ～c 作图为线性关系，由上述表格数据作图得方程如下：

$$\frac{c}{n^a} = 0.1997c + 0.00961$$

$n_m^a = 5.008\ \text{mol·kg}^{-1}$　　$b = 20.79\ \text{mol}^{-1}\text{·dm}^3$

10.12 在 77.2K 时，用微型硅铝酸吸附 N_2（g），在不同的平衡压力下，测得每千克催化剂吸附的 N_2（g）在标准状况下的体积数据如下：

表 10.12

p/kPa	8.6993	13.639	22.112	29.924	38.910
$V^a/\text{dm}^3\text{·kg}^{-1}$	115.58	126.3	150.69	166.38	184.42

已知 77.2K 时 N_2（g）的饱和蒸气压为 99.125kPa，每个 N_2 分子截面积 $a=16.2\times10^{-29}\text{m}^2$。试用 BET 公式计算该催化剂的比表面积。

解：由 BET 吸附等温式

$$\frac{p}{V^a(p^*-p)} = \frac{1}{cV_m^a} + \frac{c-1}{cV_m^a}\cdot\frac{p}{p^*}$$

可知 $\frac{p}{V^a(p^*-p)}$～$\frac{p}{p^*}$ 作图呈现线性关系，其方程如下：

$$\frac{p}{V^a(p^*-p)} = 4.302\times10^{-5} + 0.008652\frac{p}{p^*}$$

p/p^*	0.08776	0.1376	0.2231	0.3019	0.3925
$\dfrac{p}{V^a\left(p^*-p\right)}$ /dm³·kg⁻¹	0.0008324	0.001263	0.001905	0.002599	0.003504

由上式可知：

$$\frac{1}{cV_m^a}=\mathbf{4.302\times10^{-5}kg\cdot dm^{-3}} \qquad \frac{c-1}{cV_m^a}=0.008652\mathbf{kg\cdot dm^{-3}}$$

截得：$V_m^a=115.0\mathbf{dm}^3\cdot\mathbf{kg}^{-1}$

$$A_w=nLa_m=\frac{pV_m^a}{RT}La_m=\frac{101325\times115.0\times10^{-3}}{8.314\times273.15}\times6.02\times10^{23}\times16.2\times10^{-20}=5.01\times10^5\mathbf{m}^2\cdot\mathbf{kg}^{-1}$$

10.13 假设某气体在固体表面上吸附平衡的压力 p 远远小于该吸附质在相同温度下的饱和蒸气压 p*。试用 BET 吸附等温式：

$$\frac{p}{V^a\left(p^*-p\right)}=\frac{1}{cV_m^a}+\frac{c-1}{cV_m^a}\cdot\frac{p}{p^*}$$

导出朗缪尔吸附等温式 $V^a=\dfrac{bp}{1+bp}V_m^a$。

解：因为 $p<<p$*则，$p^*-p\approx p^*$，故题给 BET 吸附等温式变为：

$$\frac{p}{V^a p^*}=\frac{1}{cV_m^a}+\frac{c-1}{cV_m^a}\cdot\frac{p}{p^*}$$

两边同时乘以 p^*/p 得

$$\frac{p}{V^a p^*}=\frac{p^*}{cpV_m^a}+\frac{c-1}{cV_m^a}$$

等式右边通分得

$$\frac{1}{V^a}=V_m^a\frac{cp}{p^*+(c-1)p}$$

设 c>>1，并将上式右边的分子分母同时除以 p*，则上式变为

$$V^a=V_m^a\frac{\left(c/p^*\right)p}{1+\left(c/p^*\right)p}$$

因 $\left(c/p^*\right)$ 为一常数，设 $\left(c/p^*\right)=b$，故

$$V^{a}=V_{m}^{a}\frac{bp}{1+bp}$$

上式即为朗缪尔吸附等温式。

10.14 在 1373.15K 时向某固体表面涂银。已知该温度下固体材料的表面张力 γ^{s}=9 65 mN·m^{-1}，Ag（l）的表面张力 γ^{l}= 878.5 mN·m^{-1}，固体材料与 Ag（l）的表面张力 γ^{sl}= 1364mN·m^{-1}。计算接触角，并判断液体银能否润湿该材料表面。

解：$\cos\theta=\dfrac{\gamma^{s}-\gamma^{sl}}{\gamma^{l}}=\dfrac{965-1364}{878.5}=-0.4542$

$$\theta=117^{\circ}>90^{\circ}$$

故不能润湿。

10.15 293.15K 时，水的表面张力为 72.75mN·m^{-1}，汞的表面张力 486.5 mN·m^{-1}，而汞和水之间的表面张力为 375 mN·m^{-1}，试判断：

（1）水能否在汞的表面上铺展开；

（2）汞能否在水的表面上铺展开。

解：（1）$S=-\Delta G=-\left(\gamma_{H_2O}+\gamma_{H_2O\text{-}Hg}-\gamma_{Hg}\right)$

$$=-\left(72.75+375-486.5\right)$$
$$=38.75\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}>0$$

故能铺展。

（2）同理可求 $S=-\Delta G=-\left(\gamma_{Hg}+\gamma_{H_2O\text{-}Hg}-\gamma_{H_2O}\right)$

$$=-\left(486.5+375-72.75\right)$$
$$=-788.75\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}<0$$

故不能铺展。

10.16 298.15K 时，将少量的某表面活性剂物质溶解在水中，当溶液的表面吸附达到平衡后，实验测得该溶液的浓度为 0.20mol·m^{-3}。用一很薄的刀片快速地刮去已知面积的该溶液的表面薄层，测得在表面薄层中活性物质的吸附量为 3 ×10^{-6} mol·m^{-2}。已知 298.15K 时纯水的表面张力为 71.97 mN·m^{-1}。假设在很稀的浓度范围溶液的表面张力与溶液浓度呈线性关系，试计算上述溶液的表面张力。

解：根据吉布斯吸附等温式

$$\Gamma=-\frac{c}{RT}\left(\frac{d\gamma}{dc}\right)_{T}，即有：\left(\frac{d\gamma}{dc}\right)_{T}=-\frac{\Gamma RT}{c}$$

$$\left(\frac{d\gamma}{dc}\right)_T=-\frac{8.314\times298.15\times3\times10^{-6}}{0.20}=-0.03718\mathrm{N}\cdot\mathrm{m}^{-1}\cdot\mathrm{mol}^{-1}\cdot\mathrm{m}^3$$

在很稀的浓度范围溶液的表面张力与溶液浓度呈线性关系，即可得：

$$\gamma=\gamma_0-bc$$

式中 γ_0 为纯水的表面张力，b 为一常数。上式对浓度 Cc 微分得

$$\left(\frac{d\gamma}{dc}\right)_T=-b$$

即：$b=0.03178\ \mathrm{N}\cdot\mathrm{m}^{-1}\cdot\mathrm{mol}^{-1}\cdot\mathrm{m}^3$。

所以，当浓度为 0.20 $\mathrm{mol\cdot m^{-3}}$ 时，　溶液的表面张力为

$$\gamma=\gamma_0-bc=71.97\times10^{-3}-0.03718\times0.20=0.06453\ \mathrm{N\cdot m^{-1}}$$

10.17 292.15K 时，丁酸水溶液的表面张力可以表示为 $\gamma=\gamma_0-a\ln(1+bc)$，式中 γ_0 为纯水的表面张力，a 和 b 皆为一常数。

（1）试求该溶液中丁酸的表面吸附量 Γ 和浓度 c 的关系；

（2）若已知 a=13.1 $\mathrm{mN\cdot m^{-1}}$，b=19.62 $\mathrm{dm^3\cdot mol^{-1}}$，试计算当 c=0.20 $\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$ 时的 Γ 为多少；

（3）当丁酸的浓度足够大，达到 bc>>1 时，饱和吸附量 Γ_m 为多少？设此时表面上丁酸呈单分子层吸附，计算在液面上每个丁酸分子所占的截面积为多少？

解：（1）由丁酸水溶液的表面张力表达式 $\gamma=\gamma_0-a\ln(1+bc)$ 可知

$$\left(\frac{d\gamma}{dc}\right)_T=-\frac{ab}{1+bc}$$

又由吉布斯吸附等温式得：

$$\Gamma=-\frac{c}{RT}\left(\frac{d\gamma}{dc}\right)_T，\ 即有:\left(\frac{d\gamma}{dc}\right)_T=-\frac{\Gamma RT}{c}$$

所以有：$\Gamma=\dfrac{c}{RT}\dfrac{ab}{1+bc}$

（2）当 c=0.20 $\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$ 时，即有

$$\Gamma=\frac{0.200\times10^3}{8.314\times292.15}\frac{0.0131\times19.62\times10^{-3}}{1+19.62\times10^{-3}\times0.200\times10^3}=4.298\times10^{-6}\ \mathrm{mol\cdot m^{-2}}$$

（3）当 bc>>1 时，即有

$$\Gamma=\frac{c}{RT}\frac{ab}{1+bc}=\frac{a}{RT}，\ 即\Gamma=\frac{a}{RT}$$

此时表面吸附量与浓度无关，表明溶质在表面的吸附已经达到饱和，故

$$\Gamma_{\infty}=\Gamma=\frac{a}{RT}=\frac{0.0131}{8.314\times 292.15}=5.393\times10^{-6}\,\mathrm{mol\cdot m^{-2}}$$

此时丁酸在表面层的浓度远比没有吸附时大，已经非常接近单位表面上丁酸的总物质的量。所以每个丁酸分子的截面积为：

$$a_{\mathrm{m}}=\frac{1}{L\Gamma_{\infty}}=\frac{1}{6.02\times10^{23}\times5.393\times10^{-6}}=3.08\times10^{-19}\,\mathrm{m}^2=0.308\mathrm{nm}^2$$

第十一章　化学动力学

11.1 反应 SO_2Cl_2（g）→SO_2Cl（g）+ Cl_2（g）为一级气相反应，320 ℃时 k=2.2×10^{-5}s^{-1}。 问在 320℃加热 90 min SO_2Cl_2（g）的分解分数为若干？

解：根据一级反应速率方程的积分式

$$\ln\frac{1}{1-x}=kt$$

即有：$\ln\frac{1}{1-x}=2.2\times10^{-5}\times90\times60$

$$x=11.20\%$$

11.2 某一级反应 A→B 的半衰期为 10 min。求 1h 后剩余 A 的分数。

解：根据一级反应的特点

$$t_{1/2}=\frac{\ln 2}{k}，即有k=\frac{\ln 2}{t_{1/2}}=\frac{\ln 2}{10}=6.93\times10^{-2}\ \text{min}^{-1}$$

又因为：$\ln\frac{1}{1-x}=kt$

即有：$\ln\frac{1}{1-x}=6.93\times10^{-2}\times1\times60$

$$1-x=1.56\%$$

11.3 某一级反应，反应进行 10 min 后，反应物反应掉 30%。问反应掉 50% 需多少时间？

解：根据一级反应速率方程的积分式

$$\ln\frac{1}{1-x}=kt$$

当 t=10min 时：$\ln\frac{1}{1-30\%}=10k$，即有：$k=\frac{1}{10}\ln\frac{1}{1-30\%}=3.57\times10^{-2}\ \text{min}^{-1}$

当 x=50%时：$\ln\frac{1}{1-50\%}=3.57\times10^{-2}t$，即有：$t=19.4\text{min}$

11.4 25℃时，酸催化蔗糖转化反应

$$\underset{(蔗糖)}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \rightarrow \underset{(葡萄糖)}{C_6H_{12}O6} + \underset{(果糖)}{C_6H_{12}O_6}$$

的动力学数据如下（蔗糖的初始浓度 c_0 为 1.0023 mol·dm^{-3}，时刻 t 的浓度为 c）

t/min	0	30	60	90	120	180
（c_0-c）/ mol·dm^{-3}	0	0.1001	0.1946	0.2770	0.3726	0.4676

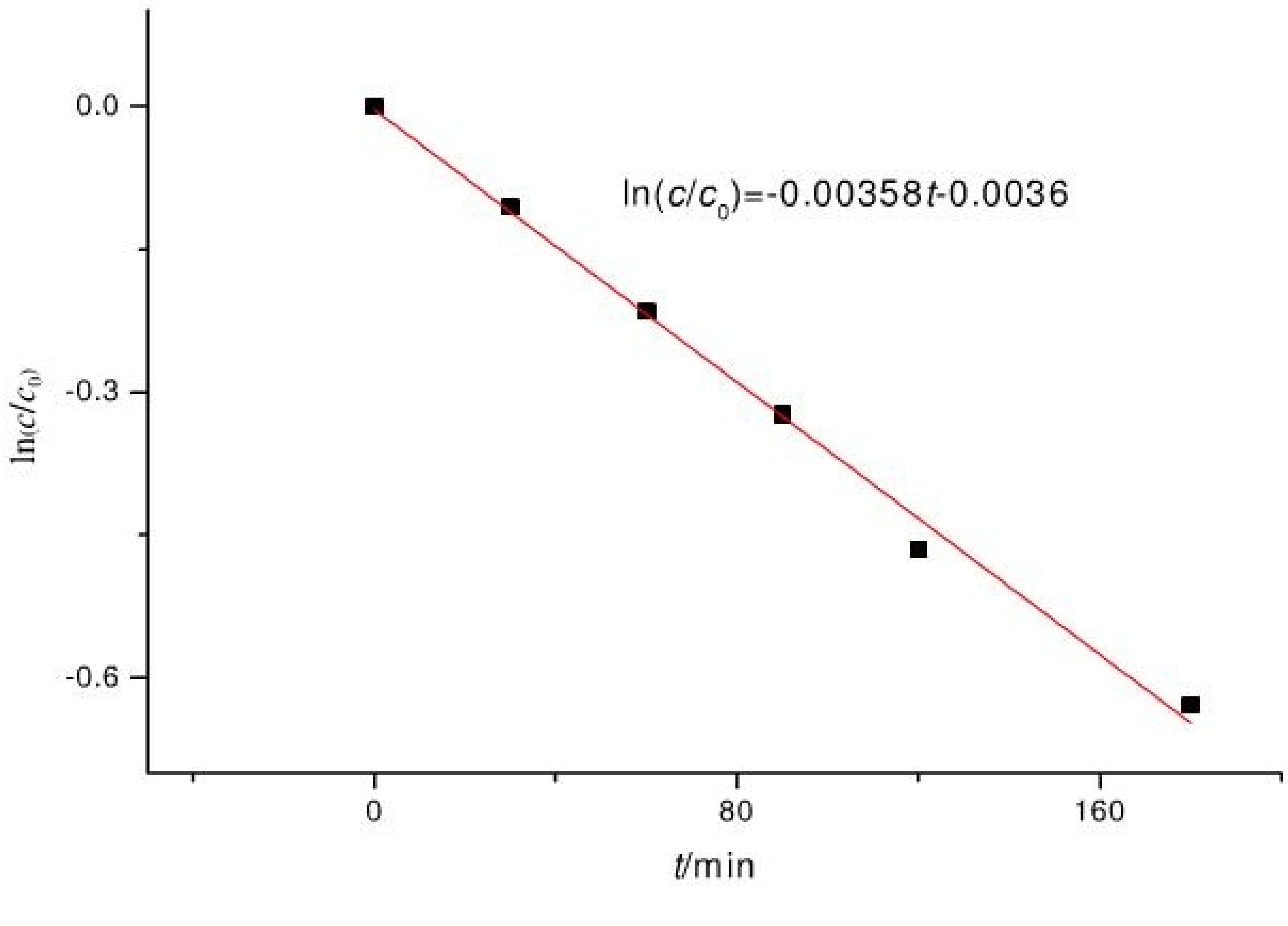
（1）使用作图法证明此反应为一级反应。求算速率常数及半衰期；

（2）问蔗糖转化 95%需时若干？

解：（1）将上述表格数据转化如下：

t/min	0	30	60	90	120	180
c/ mol·dm^{-3}	1.0023	0.9022	0.8077	0.7253	0.6297	0.5347
ln（ c / c_0）	0	-0.1052	-0.2159	-0.3235	-0.4648	-0.6283

对 $\ln\left(\frac{c}{c_0}\right)\sim t$ 作图如下



$$\ln\left(\frac{c}{c_0}\right)=-3.58\times10^{-3}t\text{-}0.0036$$

则：$k = 3.58\times10^{-3}\text{min}^{-1}$

$$t_{1/2}=\frac{\ln 2}{k}=\frac{\ln 2}{3.58\times10^{-3}}=193.6\,\text{min}$$

（2）$t=\frac{1}{k}\ln\frac{1}{1\text{-}x}=\frac{1}{3.58\times10^{-3}}\ln\frac{1}{1\text{-}95\%}=836.8\,\text{min}$

11.5 对于一级反应，使证明转化率达到 87.5%所需时间为转化率达到 50%所需时间的 3 倍。对于二级反应又应为多少?

解：对于一级反应而言有：

$$\ln\frac{1}{1\text{-}x}=kt$$

即有：$\dfrac{t_2}{t_1}=\dfrac{\ln(1-x_2)}{\ln(1-x_1)}=\dfrac{\ln(1-87.5\%)}{\ln(1-50\%)}=3$

对于二级反应而言有：

$$\frac{x}{1\text{-}x}=kc_0t$$

即有：$\dfrac{t_2}{t_1}=\dfrac{x_2(1-x_1)}{x_1(1-x_2)}=\dfrac{87.5\%\times(1-50\%)}{50\%\times(1-87.5\%)}=7$

11.6 偶氮甲烷分解反应

$$CH_3NNCH_3\text{（g）}\rightarrow C_2H_6\text{（g）}+N_2\text{（g）}$$

为一级反应。在 287 ℃时，一密闭容器中 CH_3NNCH_3(g)初始压力为 21.332 kPa，1000 s 后总压为 22.732 kPa，求 k 及 $t_{1/2}$。

解：设在 t 时刻 CH_3NNCH_3（g）的分压为 p，即有：

$CH_3NNCH_3(g)\rightarrow$	$C_2H_6(g)+$	$N_2(g)$
p_0	0	0
p	p_0-p	p_0-p

1000 s 后 $2p_0$-p=22.732，即 p = 19.932kPa。对于密闭容器中的气相反应的组成可用分压表示：

$$\ln\frac{p}{p_0}=-kt，即有k=-\frac{1}{t}\ln\frac{p}{p_0}=-\frac{1}{1000}\ln\frac{19.932}{21.332}=6.79\times10^{-5}\,s^{-1}$$

$$t_{1/2}=\frac{\ln2}{k}=\frac{\ln2}{6.79\times10^{-5}}=1.02\times10^{4}\,s$$

11.7 基乙酸在酸性溶液中的分解反应

$$(NO_2)CH_2COOH\rightarrow CH_3NO_2\text{（g）}+CO_2\text{（g）}$$

为一级反应。25℃，101.3 kPa 下，于不同时间测定放出的 CO_2（g）的体积如下：

t/min	2.28	3.92	5.92	8.42	11.92	17.47	∞
V/cm^3	4.09	8.05	12.02	16.01	20.02	24.02	28.94

反应不是从 t=0 开始的。求速率常数。

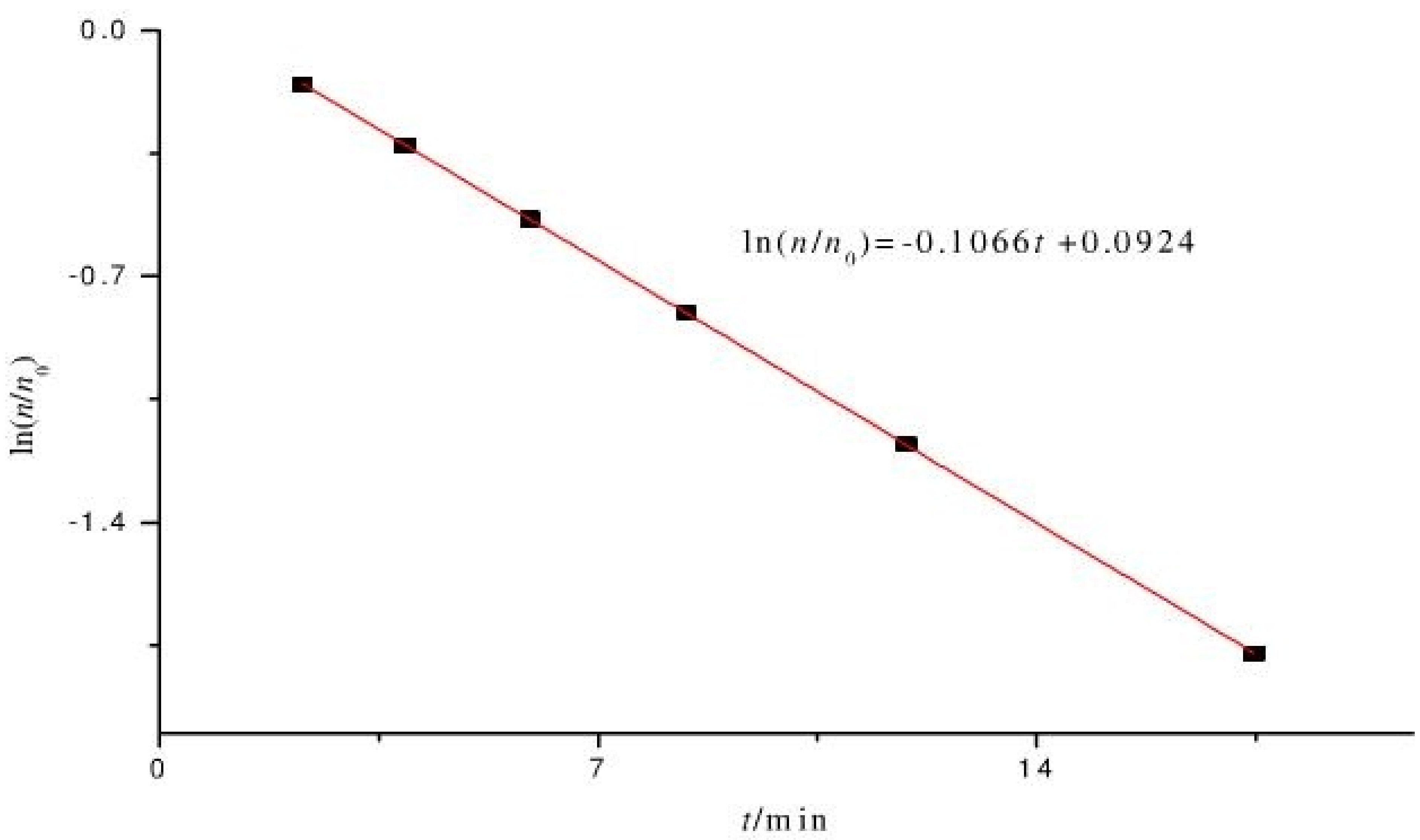
解：设放出的 CO_2（g）可看作理想气体，硝基乙酸的初始量由 t=∞时放出的 CO_2（g）算出：

$$n_0=\frac{pV_\infty}{RT}=\frac{101.325\times10^3\times28.94\times10^{-6}}{8.314\times298.15}=1.1830\times10^{-3}\,\text{mol}$$

在时刻 t，硝基乙酸的量为 $n=n_0-\frac{pV}{RT}$，其列表如下：

t/min	2.28	3.92	5.92	8.42	11.92	17.47	∞
n×1000/mol	1.0158	0.8539	0.6916	0.5285	0.3646	0.2011	1.1830
ln（n / n_0）	-0.1524	-0.3260	-0.5368	-0.8057	-1.1770	-1.7719	1

作图 ln（n / n_0）～t，由于反应不是从 t=0 开始，用公式 ln（n / n_0）=-kt+b 拟合



得到 k=0.1066min^{-1}。

11.8 某一级反应 A→产物，初始速率为 1×10^{-3}mol·dm^{-3}·min^{-1}，1h 后速率为 0.25 mol·dm^{-3}·min^{-1}，求 k，t1/2 和初始浓度。

解：一级反应的速率方程

$$\ln\frac{c_{A,0}}{c_A}=kt \qquad v=kc_A$$

即有：$v=kc_{A,0}\exp(-kt)$

那么有：$v=kc_{A,0}\exp(-kt)$，即$k=-\frac{1}{t_2-t_1}\ln\frac{v_2}{v_1}$

$$k=-\frac{1}{t_2-t_1}\ln\frac{v_2}{v_1}=-\frac{1}{60\text{-}0}\ln\frac{0.25\times10^{-3}}{1\times10^{-3}}=0.0231\,\text{min}^{-1}$$

$$t_{1/2}=\frac{\ln 2}{k}=\frac{\ln 2}{0.0231}=30\,\text{min}$$

$$c_{\text{A},0}=\frac{v_0}{k}=\frac{1\times10^{-3}}{0.0231}=0.0433\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

11.9 现在的天然铀矿中 $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}=139.0/1$。已知 ^{238}U 的蜕变反应的速率常数为 $1.520\times10^{-10}\text{a}^{-1}$，$^{235}\text{U}$ 的蜕变反应的速率常数为 $9.72\times10^{-10}\text{a}^{-1}$。问在 20 亿年（$2\times10^9\text{a}$）前，$^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ 等于多少？（a 是时间单位年的符号。）

解：根据速率常数的单位知 ^{235}U 和 ^{238}U 的蜕变反应为一级反应，

$$\ln\frac{c_{\text{A},0}}{c_\text{A}}=kt\ ，\ 即c_\text{A}=c_{\text{A},0}\exp(-kt)$$

则：$\dfrac{^{238}\text{U}}{^{235}\text{U}}=\dfrac{^{238}\text{U}_0}{^{235}\text{U}_0}\exp\left[-\left(k_{238}-k_{235}\right)t\right]$

$$\frac{^{238}\text{U}_0}{^{235}\text{U}_0}=\frac{^{238}\text{U}}{^{235}\text{U}}\exp\left[\left(k_{238}-k_{235}\right)t\right]=\frac{139.0}{1}\exp\left[\left(1.520-9.72\right)\times10^{-10}\times2\times10^9\right]$$

$$\frac{^{238}\text{U}_0}{^{235}\text{U}_0}=26.96:1$$

11.10 某二级反应 A（g）+B（g）→2D（g）在 T、V 恒定的条件下进行。两种反应物初始浓度为 $c_{\text{A},0}=c_{\text{B},0}=0.2\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 时，反应的初始速率为 $-\left(\dfrac{dc}{dt}\right)_{t=0}=5\times10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$，求 k_A 即 k_D。

解：根据二级反应的速率方程

$$v=kc_\text{A}c_\text{B}$$

$$-\left(\frac{dc_\text{A}}{dt}\right)_{t=0}=\left(\frac{dc_\text{D}}{2dt}\right)_{t=0}=kc_\text{A}c_\text{B}$$

$$k=\frac{v_0}{c_{\text{A},0}c_{\text{B},0}}=\frac{5\times10^{-2}}{0.2\times0.2}=1.25\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

$k_\text{A}=k=1.25\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$　　$k_\text{D}=2k=2.5\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

11.11 某二级反应 A+B→C，两种反应物初始浓度皆为 $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 时，经 10min 后反应掉 25%，求 k。

解：根据二级反应的速率方程

$$\frac{x}{1-x}=kc_{A,0}t，\text{即}k=\frac{1}{c_{A,0}t}\times\frac{x}{1-x}$$

$$k=\frac{1}{c_{A,0}t}\times\frac{x}{1-x}=\frac{1}{1\times10}\times\frac{25\%}{1\text{-}25\%}=0.0333\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$$

11.12 在 OH^- 离子的作用下，硝基苯甲酸乙脂的水解反应：

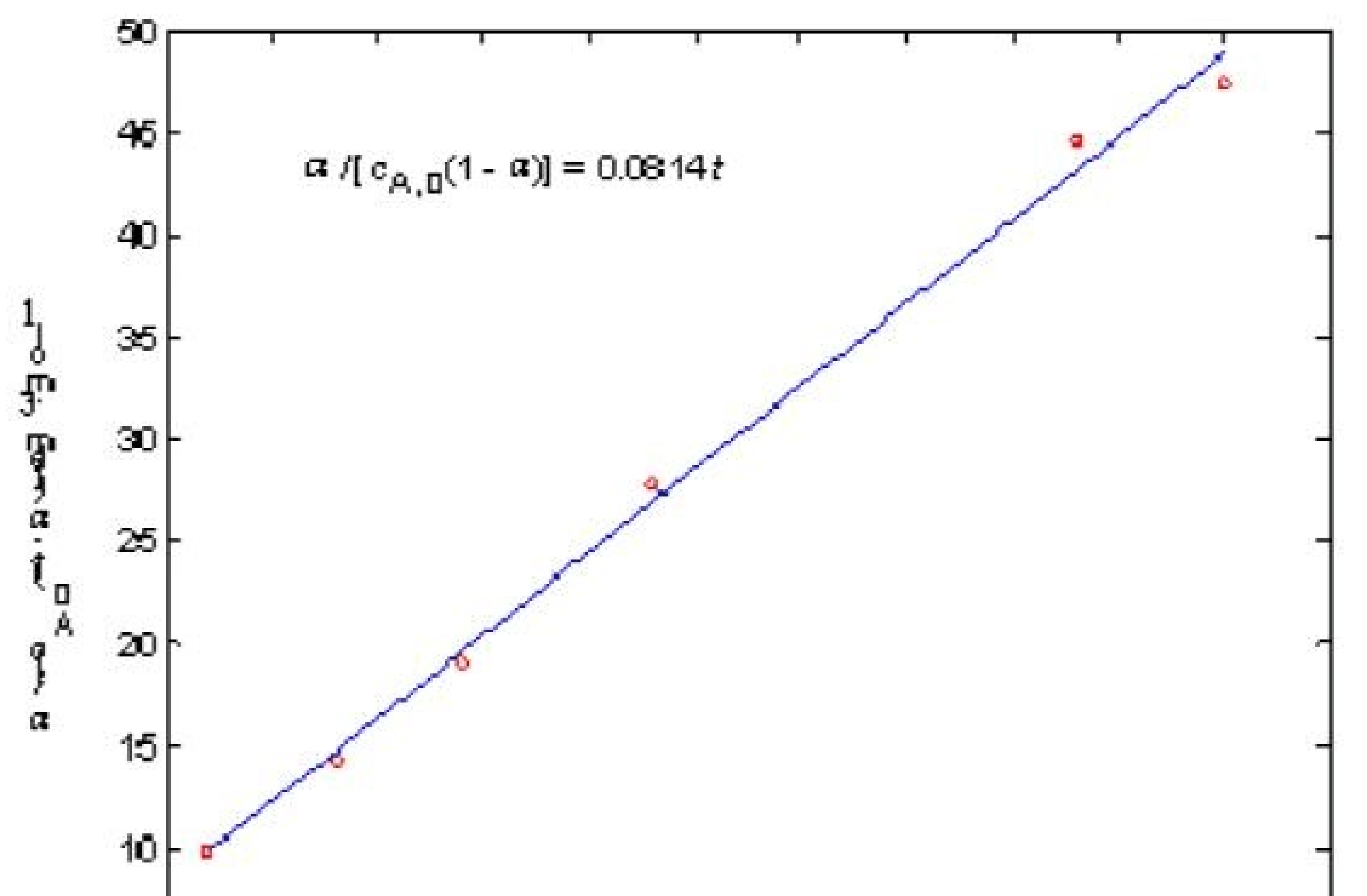
$NO_2C_6H_4COOC_2H_5 + H_2O \rightarrow NO_2C_6H_4COOH + C_2H_5OH$

在 15℃时的动力学数据如下，两反应物的初始浓度皆为 $0.05\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$，计算此二级反应的速率常数。

t/min	120	180	240	330	530	600
脂水解的转化率%	32.95	51.75	48.8	58.05	69.0	70.35

解：根据二级反应的速率方程 $\frac{x}{1-x}=kc_{A,0}t$ 讲述表格数据处理如下：

t/min	120	180	240	330	530	600
$\alpha/c_{A,0}(1-\alpha)/\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	32.95	51.75	48.8	58.05	69.0	70.35



拟合求得 $k=0.0814\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$。

11.13 某气相反应 2A（g）→A_2（g）为二级反应，在恒温恒容下的总压 p 数据如下。求 k_A。

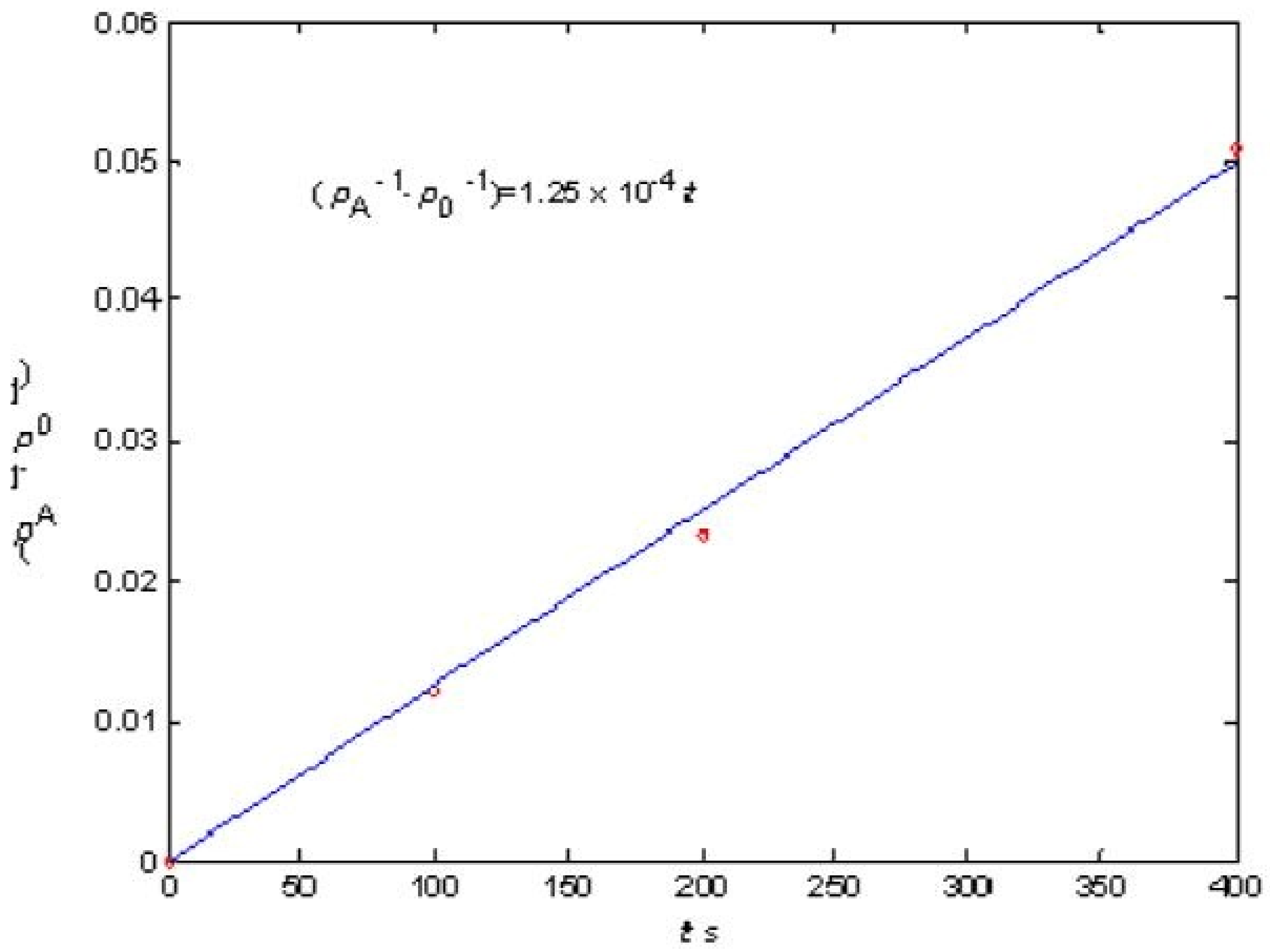
t/s	0	100	200	400	∞
p/kPa	41.330	34.397	31.197	27.331	20.665

解：设在时刻 t，A（g）的分压为 p_A，

$$2\text{A（g）} \rightarrow \text{A}_2\text{（g）}$$
$$p_A \qquad \frac{1}{2}(p_0 - p_A)$$

则：$p_A + \frac{1}{2}(p_0 - p_A) = p$，即有 $p_A = 2p - p_0$，因此

t/s	0	100	200	400
（1/p）/kPa^{-1}	0.0242	0.0364	0.0475	0.0750



$$\frac{1}{p_A} - \frac{1}{p_0} = 1.25\times10^{-4} t$$，即 $k = 1.25\times10^{-4}\text{kPa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1} = 1.25\times10^{-7}\text{Pa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

11.14 溶液反应

$$S_2O_8^{2-} + 2Mo(CN)_8^{4-} \rightarrow 2SO_4^{2-} + 2Mo(CN)_8^{3-}$$

的速率方程为

$$-\frac{dc\left[Mo(CN)_8^{4-}\right]}{dt} = k\left[S_2O_8^{2-}\right]\left[Mo(CN)_8^{4-}\right]$$

在 20℃，若反应开始时只有两反应物，其初始浓度依次为 0.01mol·dm^{-3}，0.02mol·dm^{-3}，反应 26 h 后，测得[$Mo(CN)_8^{4-}$]=0.01562 mol·dm^{-3}，求 k。

解：题给条件下，在时刻 t 有[$Mo(CN)_8^{4-}$]=2[$S_2O_8^{2-}$]，因此

$$-\frac{dc\left[Mo(CN)_8^{4-}\right]}{dt}=\frac{k}{2}\left[Mo(CN)_8^{4-}\right]^2$$

积分得到

$$\frac{1}{\left[Mo(CN)_8^{4-}\right]}-\frac{1}{\left[Mo(CN)_8^{4-}\right]_0}=\frac{k}{2}t$$

$$k=\frac{2}{t}\left(\frac{1}{\left[Mo(CN)_8^{4-}\right]}-\frac{1}{\left[Mo(CN)_8^{4-}\right]_0}\right)$$

$$k=\frac{2}{26}\left(\frac{1}{0.0156}-\frac{1}{0.02}\right)=1.0785\mathrm{dm}^3\cdot\mathrm{mol}^{-1}\cdot\mathrm{h}^{-1}$$

11.15 反应 2NOCl（g）→ 2NO（g）+ Cl_2（g）在 200℃下的动力学数据如下：

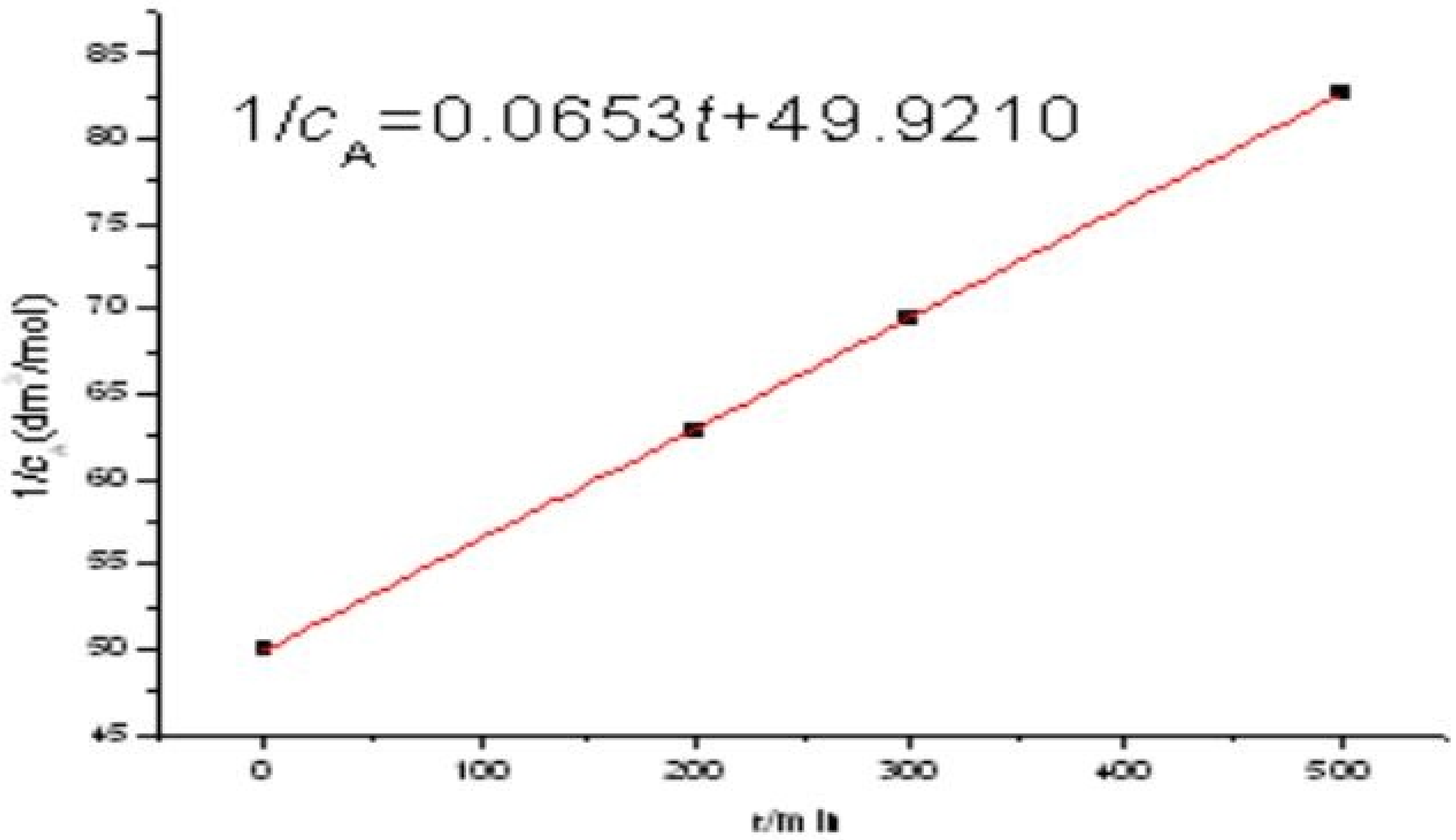
t/s	0	200	300	500
[NOCl]/mol·dm^{-3}	0.0200	0.0159	0.0144	0.0121

反应开始只有 NOCl，并认为反应能进行到底。求反应级数 n 及速率常数 k。

解：尝试法（或假设法），若此反应为二级，则 $\frac{1}{c_A}-\frac{1}{c_{A,0}}=kt$,即 $\frac{1}{c_A}\sim t$ 作图呈线性关系。

将上表数据处理如下：

t/s	0	200	300	500
（1/[NOCl]）/ dm^3·mol^{-1}	50.000	62.893	69.444	82.645



由上图可知此反应为二级反应，且 $k = 0.0653$ dm^3·mol^{-1}·s^{-1}。

11.16 NO 与 H_2 进行如下反应：

$$2NO_2(g) + H_2(g) \rightarrow N_2(g) + H_2O(g)$$

在一定温度下，某密闭容器中等摩尔比的 NO 与 H_2 混合物在不同初压下的半衰期如下：

p_0 / kPa	50.0	45.4	38.4	32.4	26.9
t / min	95	102	140	176	224

求反应的总级数。

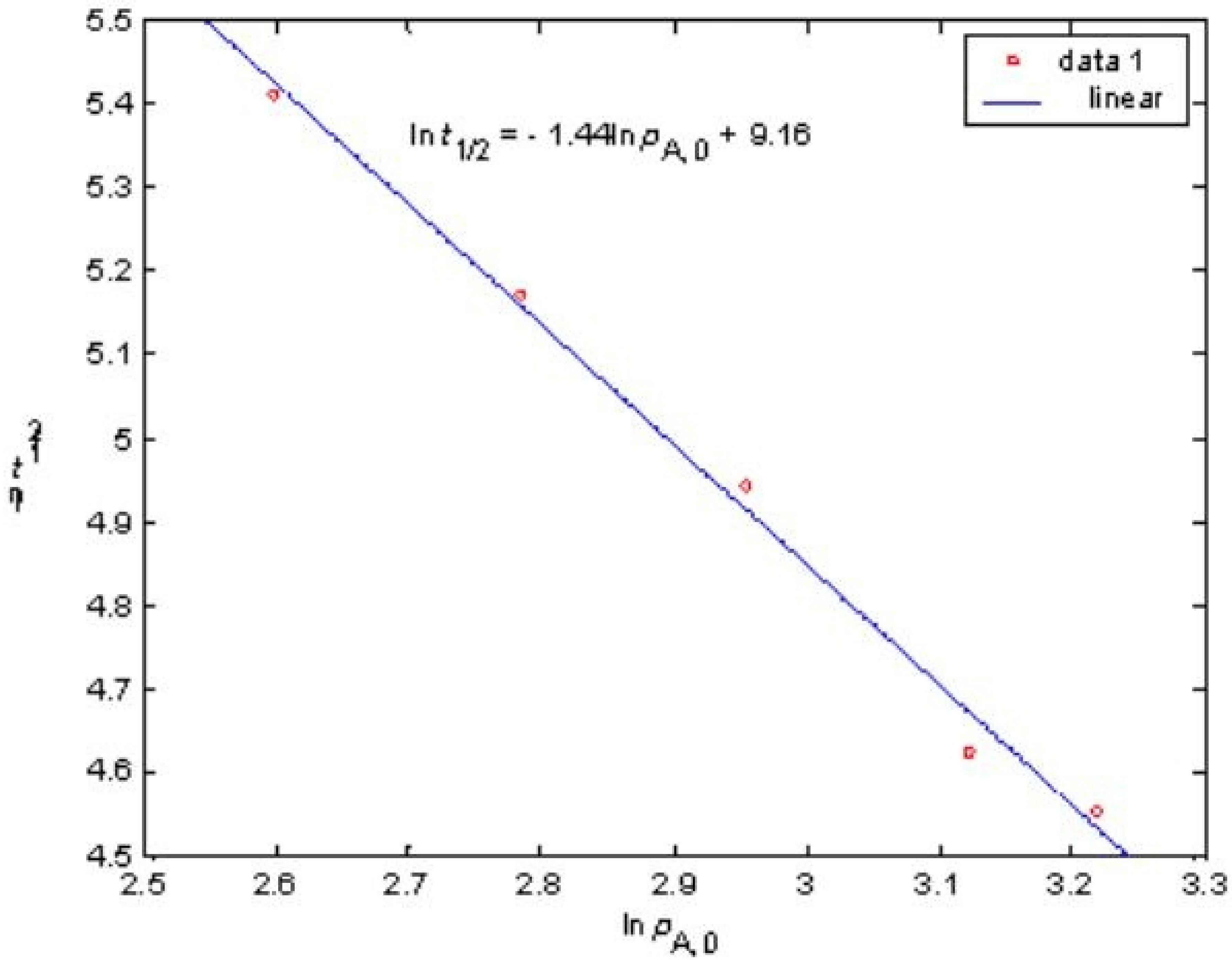
解：在题设条件下，$p_{A,0} = \frac{1}{2} p_0$，速率方程可写作 $-\frac{dp}{dt} = kp^n$

根据半衰期和初始浓度间的关系

$$\ln t_{1/2} = (1-n)\ln p_0 + \ln \frac{2^{n-1}-1}{k(n-1)}$$

上表处理数据如下：

$\ln p_{A,0}$	3.2189	3.1224	2.9549	2.7850	2.5990
$\ln t_{1/2}$	4.5539	4.6250	4.9416	5.1705	5.4116



1-n= -1.44，即 n = 2.44≈2.5，总反应级数为 2.5 级。

11.17 在 500 ℃及初压为 101.325 kPa 时，某碳氢化合物的气相分解反应的半衰期为 2 s。若初压降为 10.133 kPa，则半衰期增加为 20 s。求速率常数。

解：根据所给数据，反应的半衰期与初压成反比，该反应为 2 级反应。

$$k=\frac{1}{t_{1/2}p_0}=\frac{1}{2\times 101.325\times 10^3}=4.93\times 10^{-6}\,\mathrm{Pa^{-1}\cdot s^{-1}}$$

11.18 在一定条件下，反应 H_2（g）+Br_2（g）→ 2HBr（g）F 符合速率方程的一般形式，即：

$$v=\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{HBr}}}{\mathrm{d}t}=kc_{\mathrm{H_2}}^{n_1}c_{\mathrm{Br_2}}^{n_2}c_{\mathrm{HBr}}^{n_3}$$

在某温度下，当 c（H_2）= c（Br_2）= 0.1 mol·dm^{-3} 及 c（HBr）= 2mol·dm^{-3} 时，反应速率为 v，其它浓度的速率如下表示：

实验序号	c（H_2）	c（Br_2）	c（HBr）	反应速率
1	0.1	0.1	2	v
2	0.1	0.4	2	$8v$
3	0.2	0.4	2	$16v$
4	0.1	0.2	3	$1.88v$

求反应的分级数 n_1、n_2 和 n_3。

解：根据速率方程和表格数据即有：

由数据 3/1 有：$\left(\frac{0.2}{0.1}\right)^{n_1}=\frac{16v}{8v}$，即 $n_1=1$

由数据 2/1 有：$\left(\frac{0.4}{0.1}\right)^{n_2}=\frac{8v}{v}$，即 $n_2=1.5$

由数据 4/1 有：$\left(\frac{0.2}{0.1}\right)^{n_2}\left(\frac{3}{2}\right)^{n_3}=\frac{1.88v}{v}$，因为 $n_{1.5}=1$，即 $n_3=-1$

11.19 某反应 A + B →C 的速率方程为 $-\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}t}=kc_{\mathrm{A}}^{n_1}c_{\mathrm{B}}^{n_2}$，测得实验数据如下：

实验序号	1	2	3	4
$c_{\mathrm{A},0}$/ mol·dm^{-3}	0.1	0.1	0.1	0.2
$c_{\mathrm{B},0}$/ mol·dm^{-3}	1	2	0.1	0.2
t/h	5.15	11.20	1000	500
$c_{\mathrm{A},t}$/ mol·dm^{-3}	0.095	0.08	0.05	0.1

求 A 和 B 的分级数 n_1、n_2 及速率常数 k。

解：尝试法，假设为二级反应，则有

$$\frac{1}{c_{A,0}-c_{B,0}}\ln\frac{c_{A,0}\left(c_{A,0}-x\right)}{c_{B,0}\left(c_{B,0}-x\right)}=kt$$

求出 k 为一常数即 $n_1+n_2=2$，且 $k=9.96\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$
再有数据 1、2、3 求出 $n_2=1$，则 $n_1=1$。

所以：　$n_1=1$　　　　$n_2=1$　　　　$k=9.96\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$

11.20 对于 $\frac{1}{2}$ 级反应 A→产物，使证明

（1）$c_{A,0}^{1/2}-c_A^{1/2}=\frac{1}{2}kt$　　（2）$t_{1/2}=\frac{\sqrt{2}}{k}\left(\sqrt{2}-1\right)c_{A,0}^{1/2}$

解：（1）根据题意本题的速率方程为

$$-\frac{dc_A}{dt}=k，即有-\frac{dc_A}{c_A^{1/2}}=kdt$$

积分有：$-\int_{c_{A,0}^1}^{c_{A,}^1}\frac{1}{c_A^{1/2}}dc_A=k\int_0^t dt$

$$2\left(c_A^{1/2}-c_{A,0}^{1/2}\right)=-kt$$

所以有：$c_{A,0}^{1/2}-c_A^{1/2}=\frac{1}{2}kt$

（2）当 $t=t_{1/2}$ 时，$c_A=\frac{1}{2}c_{A,0}$，代入上式得

$$c_{A,0}^{1/2}-\left(\frac{1}{2}c_{A,0}^{1/2}\right)^{1,2}=\frac{1}{2}kt_{1/2}$$

所以有：$t_{1/2}=\frac{\sqrt{2}}{k}\left(\sqrt{2}-1\right)c_{A,0}^{1/2}$

11.21 恒温、恒荣条件下发生某化学反应：2AB（g）→A_2（g）+ B_2（g）。当 AB（g）的初始速率分别为 $0.02\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 和 $0.2\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 时，反应的半衰期分别为 125.5s 和 12.55s。求该反应的级数 n 及速率常数 k_{AB}。

解：由题意可知该反应的半衰期与初始浓度成反比，即该反应为二级。
那么：$n=2$。

根据二级反应的特点有：

$$t_{1/2}=\frac{1}{c_{A,0}k}$$

即有：$k=\dfrac{1}{c_{A,0}t_{1/2}}=\dfrac{1}{0.2\times 12.25}=0.3984\mathrm{dm}^3\cdot\mathrm{mol}^{-1}\cdot\mathrm{s}^{-1}$

11.22 某溶液中反应 A + B →C，开始时反应物 A 与 B 的物质的量相等，没有产物 C。1 h 后 A 的转化率为 75%，问 2 h 后 A 尚有多少未反应？假设：

（1）对 A 为一级，对 B 为零级；

（2）对 A、B 皆为 1 级。

解：（1）对 A 为一级，对 B 为零级，则该反应为一级反应，即有：

$$\ln\frac{1}{1\text{-}x}=kt,\ \text{即有}k=\frac{1}{t}\ln\frac{1}{1\text{-}x}$$

当 t= 1h，x=75%时：$k=\dfrac{1}{t}\ln\dfrac{1}{1\text{-}x}=\dfrac{1}{1}\ln\dfrac{1}{1\text{-}75\%}=1.386\mathrm{h}^{-1}$

当 t= 2h 时：$\ln\dfrac{1}{1\text{-}x}=1.386\times 2$，$1-x=6.25\%$

（2）对 A、B 皆为 1 级，，则该反应为二级反应，即有：

$$\frac{x}{1\text{-}x}=kc_{A,0}t,\ \text{即有}k=\frac{1}{c_{A,0}t}\cdot\frac{x}{1\text{-}x}$$

当 t= 1h，x=75%时：$k=\dfrac{1}{c_{A,0}t}\cdot\dfrac{x}{1\text{-}x}=\dfrac{1}{c_{A,0}}\cdot\dfrac{75\%}{1\text{-}75\%}=\dfrac{3}{c_{A,0}}\mathrm{dm}^3\cdot\mathrm{mol}^{-1}\cdot\mathrm{h}^{-1}$

当 t= 2h 时：$\dfrac{x}{1\text{-}x}=\dfrac{3}{c_{A,0}}\times c_{A,0}\times 2$，即$x=\dfrac{6}{7}$，那么$1\text{-}x=\dfrac{1}{7}=14.3\%$

11.23 反应 A + 2B →D，的速率方程为$-\dfrac{\mathrm{d}c_A}{\mathrm{d}t}=kc_Ac_B$，25℃时 k=2 $\times 10^{-4}\mathrm{dm}^3\cdot\mathrm{mol}^{-1}\cdot\mathrm{s}^{-1}$。

（1） 若初始溶度 $c_{A,0}$ = 0.02 mol·dm^{-3}，$c_{B,0}$ = 0.04mol·dm^{-3}，求 $t_{1/2}$。

（2） 若将反应物 A 与 B 的挥发性固体装入 5dm^3 密闭容器中，已知 25℃时 A 和 B 的饱和蒸气压分别为 10 kPa 和 2 kPa，问 25℃时 0.5 mol A 转化为产物需多长时间？

解：在（1）的情况下，$c_{A,0}$ ∶ $c_{B,0}$ = 1 ∶ 2，速率方程化为

$$-\frac{\mathrm{d}c_A}{\mathrm{d}t}=2kc_A^2$$

积分得：$\dfrac{1}{c_A}-\dfrac{1}{c_{A,0}}=2kt$

$$则t_{1/2}=\frac{1}{2kc_{A,0}}=\frac{1}{2\times2\times10^{-4}\times0.02}=1.25\times10^{5}\text{s}$$

在（2）的情况下，假设 A 和 B 的固体足够多，则在反应过程中气相中 A 和 B 的浓度不变，既反应速率不变，因此

$$v=-\frac{dc_A}{dt}=2kc_Ac_B=-\frac{\Delta n_A}{tV}，即t=-\frac{\Delta n_A}{2Vkc_Ac_B}$$

则：$t=-\frac{\Delta n_A}{Vkc_Ac_B}=-\frac{\Delta n_A}{2Vk(p_A/RT)(p_B/RT)}=-\frac{\Delta n_A(RT)^2}{2Vkp_Ap_B}$

$$=\frac{0.5\times(8.314\times298.15)^2}{5\times2\times10^{-4}\times10\times2}$$
$$=1.54\times10^{8}\text{s}$$

11.24 反应 C_2H_6（g）→ C_2H_4（g）+ H_2（g）在开始阶段约为 $\frac{3}{2}$ 级反应。910 K 时速率常数为 $1.13\text{dm}^{2/3}\cdot\text{mol}^{-1/2}\cdot\text{s}^{-1}$，若乙烷促使压力为（1）13.332 kPa，（2）39.996 kPa，求初始速率 $v_0=-\frac{d[C_2H_6]}{dt}$。

解：根据 $pV=nRT$，即有$c=\frac{p}{RT}$

则：$[C_2H_6]=\frac{p}{RT}$

（1）$v_0=1.13\times\left(\frac{13.332}{8.314\times910}\right)^{3/2}=8.36\times10^{-5}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$

（2）$v_0=1.13\times\left(\frac{39.996}{8.314\times910}\right)^{3/2}=4.34\times10^{-4}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$

11.25 65℃时 N_2O_5（g）气相分解的速率常数为 $k_1=0.292\text{min}^{-1}$，活化能为 $=103.3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，求 80℃时的 k_2 及 $t_{1/2}$。

解：根据阿伦尼乌斯方程

$$\ln\frac{k_2}{k_1}=\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)$$

$$k_2=k_1\exp\left[\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)\right]$$

所以$k_2 = 0.292\exp\left[\dfrac{103.3\times10^3}{8.314}\left(\dfrac{1}{338.15}-\dfrac{1}{353.15}\right)\right]$=1.39 min^{-1}

根据反应速率常数的量纲可知该反应为一级反应，即有

$$t_{1/2}=\frac{\ln 2}{k}=\frac{\ln 2}{1.39}=0.499\,\text{min}$$

11.26 双光气分解反应 $ClCOOCCl_3$（g）→ $2COCl_2$（g）为一级反应。将一定量双光气迅速引入一个 280℃的容器中，751 s 后测得系统的压力为 2.710 kPa；经过长时间反应完了后系统压力为 4.008 kPa。305℃时重复试验，经 320 s 系统压力为 2.838 kPa；反应完了后系统压力为 3.554 kPa。求活化能。

解：根据反应计量式 $p_0=\dfrac{p_\infty}{2}$， $p_A=2p_0-p$，设活化能不随温度变化

该反应为一级反应，即有 $k=\dfrac{1}{t}\ln\dfrac{p_{A,0}}{p_A}$

T=553.15K 时： $k_1=\dfrac{1}{t}\ln\dfrac{p_{A,0}}{p_A}=\dfrac{1}{751}\ln\dfrac{4.008/2}{4.008-2.710}=5.78\times10^{-4}\,\text{s}^{-1}$

T=578.15K 时： $k_2=\dfrac{1}{t}\ln\dfrac{p_{A,0}}{p_A}=\dfrac{1}{320}\ln\dfrac{3.554/2}{3.554-2.838}=2.84\times10^{-3}\,\text{s}^{-1}$

根据阿伦尼乌斯方程

$$\ln\frac{k_2}{k_1}=\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right),\ \text{即}E_a=\frac{RT_1T_2}{(T_2-T_1)}\ln\frac{k_2}{k_1}$$

$$E_a=\frac{RT_1T_2}{(T_2-T_1)}\ln\frac{k_2}{k_1}=\frac{8.314\times553.15\times578.15}{578.15-553.15}\text{n}\frac{2.84\times10^{-3}}{5.78\times10^{-5}}=169.3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

11.27 乙醛（A）蒸气的热分解反应为 CH_3CHO（g）→ CH_4（g）+ CO（g） 518 ℃下在一定容积中的压力变化有如下两组数据：

纯乙醛的初压 $p_{A,0}$/kPa	100 s 后系统总压 p/kPa
53.329	66.661
26.664	30.531

（1）求反应级数 n，速率常数；

（2）若活化能为 190kJ·mol^{-1}，问在什么温度下其速率常数为 518 ℃下的 2 倍：

解：（1）在反应过程中乙醛的压力为 $p_{\mathrm{A}}=2p_0-p$，设为 n 级反应，并令 $m=n$ -1，由于在两组实验中 kt 相同，故有

$$\frac{1}{(2\times53.329\text{-}66.661)^m}-\frac{1}{53.329^m}=\frac{1}{(2\times26.664\text{-}30.531)^m}-\frac{1}{26.664^m}$$

该方程有解(用 MatLab fzero 函数求解) $m=0.972$，$n=m+1=2$，。反应为 2 级。速率常数：

$$k=\frac{1}{t}\left(\frac{1}{p_{\mathrm{A}}}-\frac{1}{p_{\mathrm{A},0}}\right)=\frac{1}{100}\left(\frac{1}{39.997}-\frac{1}{53.329}\right)=6.3\times10^{-5}\,\mathrm{kPa^{-1}\cdot s^{-1}}$$

（2）根据 Arrhenius 公式

$$\ln\frac{k_2}{k_1}=\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right),\ \text{即}\ \frac{1}{T_2}=\frac{1}{T_1}-\frac{R}{E_a}\ln\frac{k_2}{k_1}$$

即：$$\frac{1}{T_2}=\frac{1}{T_1}-\frac{R}{E_a}\ln\frac{k_2}{k_1}=\frac{1}{791.15}-\frac{8.314}{190.4\times10^3}\ln2=1.234\times10^{-3}\,\mathrm{K^{-1}}$$

$$T_2=810.6\mathrm{K}$$

11.28 恒温、恒压条件下，某一 n 级反应的速率方程可以表示为：$-\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}t}=k_{\mathrm{c}}c_{\mathrm{A}}^n$，也可以表示为 $-\frac{\mathrm{d}p_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}t}=k_p p_{\mathrm{A}}^n$。阿仑尼乌斯活化能的定义为 $E_a=RT^2\frac{\mathrm{d}\ln k}{\mathrm{dT}}$。若用 k_{c} 计算的活化能记为 $E_{\mathrm{a,\ V}}$，用 k_{p} 计算的活化能记为 $E_{\mathrm{a,\ p}}$。是证明理想气体反应的 $E_{\mathrm{a,\ p}}-E_{\mathrm{a,\ V}}=$ （$1-n$）RT。

解：$p_{\mathrm{A}}V=n_{\mathrm{A}}RT$，即 $p_{\mathrm{A}}=c_{\mathrm{A}}RT$

则：$$-\frac{\mathrm{d}p_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}t}=-RT\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}t}=k_p\left(RTc_{\mathrm{A}}\right)^n,\ \text{即}\ -\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}t}=k_p\left(RT\right)^{n-1}c_{\mathrm{A}}^n$$

即有：$$k_p\left(RT\right)^{n-1}=k_{\mathrm{c}},\ \text{即}\ln\frac{k_p}{k_{\mathrm{c}}}==(1-n)(\ln R+\ln T)$$

$$E_{\mathrm{a,\ p}}-E_{\mathrm{a,\ V}}=RT^2\left(\frac{\mathrm{d}\ln k_{\mathrm{p}}}{\mathrm{dT}}-\frac{\mathrm{d}\ln k_{\mathrm{c}}}{\mathrm{dT}}\right)=RT^2\frac{\mathrm{d}\ln\left(k_{\mathrm{p}}/k_{\mathrm{c}}\right)}{\mathrm{dT}}=RT^2\frac{\mathrm{d}\ln\left(k_{\mathrm{p}}/k_{\mathrm{c}}\right)}{\mathrm{dT}}$$

$$E_{a,\ p}-E_{a,\ V}=(1-n)RT^2\frac{d(\ln R+\ln T)}{dT}=(1-n)RT^2\times\frac{1}{T}=(1-n)RT$$

11.29 反应 $A(g) \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B(g)+C(g)$ 中，k_1 和 k_{-1} 在 25℃时分别为 $0.20s^{-1}$ 和 3.9477×10^{-3}（MPa）$^{-1}\cdot s^{-1}$，在 35 ºC 时二者皆增为 2 倍。试求：

（1）25 ℃时的平衡常数 $K^\ominus$；

（2）正、逆反应的活化能及时的反应热 Q；

（3）若上述反应在 25℃的恒容条件下进行，且 A 的起始压力为 100kPa。若要使总压力达到 152kPa，问所需要的时间。

解：（1）$K_p=\frac{k_1}{k_{-1}}=\frac{0.2}{3.9477\times10^{-3}}=50.66\text{MPa}$

$$K_p^\ominus=\frac{K_p}{p^\ominus}=\frac{50.66\times10^3}{100}=506.6$$

（2）$E_+=\frac{RT_1T_2}{(T_2-T_1)}\ln\frac{k_2}{k_1}=\frac{8.314\times298.15\times308.15}{308.15-298.15}\ln2=52.95\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$E_-=\frac{RT_1T_2}{(T_2-T_1)}\ln\frac{k_{-2}}{k_{-1}}=\frac{8.314\times298.15\times308.15}{308.15-298.15}\ln2=52.95\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$Q=E_+-E_-=0$$

（3）反应过程中 A（g）的压力为 $p_A=2p_0-p$，起始压力为 100kPa。若要使总压力达到 152kPa 时，p_A=48kPa。

根据一级反应速率方程有：$\ln\frac{p_{A,0}}{p_A}=kt$，即：$t=\frac{1}{t}\ln\frac{p_{A,0}}{p_A}$

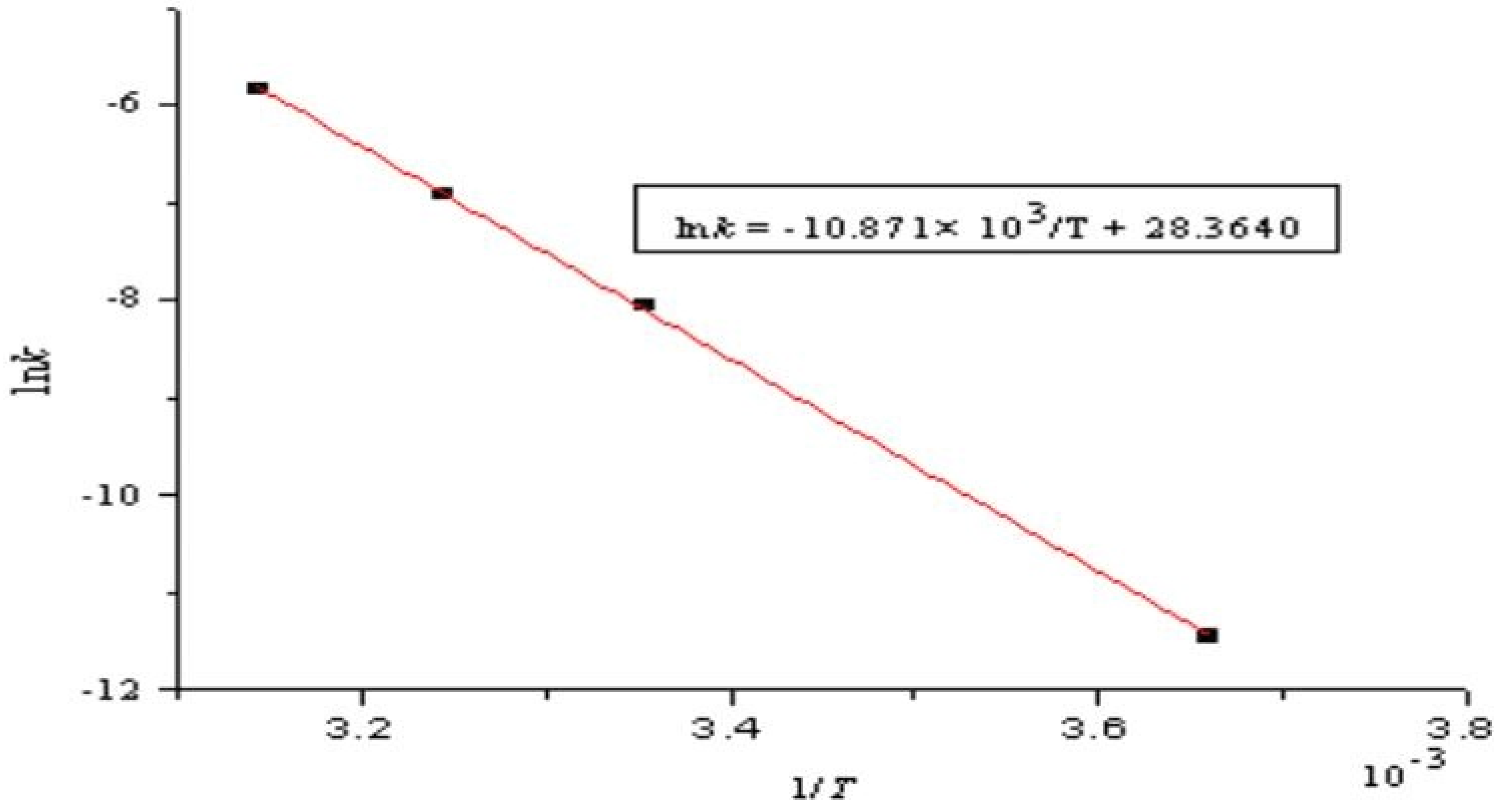
则：$t=\frac{1}{k}\ln\frac{p_{A,0}}{p_A}=\frac{1}{0.2}\ln\frac{100}{48}=3.67\text{s}$

11.30 在 80 % 的乙醇溶液中，1-氯-1-甲基环庚烷（1-chloro-1-methylcyclo-heptane）的水解为一级反应。测得不同温度 t 下列于下表，求活化能 E_a 和指前因子 A。

t/℃	0	25	35	45
k/s^{-1}	1.06×10^{-5}	3.19×10^{-4}	9.86×10^{-4}	2.92×10^{-3}

解：由 Arrhenius 公式，$\ln k=-\frac{E_a}{R}\frac{1}{T}+\ln A$，理数据如下

$\frac{1}{T}/10^3\text{K}^{-1}$	3.6610	3.3540	3.2452	3.1432
$\ln\left(k/\text{s}^{-1}\right)$	-11.4547	-8.0503	-6.9118	-5.8362



E_a= 1.09×10³×8.314=90.6kJ·mol⁻¹

A = exp（28.36）= 2.07 ×10 ¹²s⁻¹

11.31 在气相中，异丙烯基稀丙基醚(A)异构化为稀丙基丙酮(B)是一级反应。其速率常数 k 于热力学温度 T 的关系为

$$k = 5.4\times10^{11}\text{s}^{-1}\exp\left(-\frac{122.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}{RT}\right)$$

150℃时，由 101.325 kPa 的 A 开始，到 B 的分压达到 40.023 kPa，需多长时间。

解：在 150℃时，速率常数为

$$k = 5.4\times10^{11}\text{s}^{-1}\exp\left(-\frac{122.5\times10^3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}{423.15\times8.314}\right)$$
$$= 4.075\times10^{-4}\text{s}^{-1}$$

$$t = \frac{1}{k}\ln\frac{p_{A,0}}{p_A} = \frac{1}{4.075\times10_{-4}}\ln\frac{101.325}{101.325-40.023} = 1233.1\text{s}$$

10.32 某药物分解反应的速率常数与温度的关系为：

$$\ln\left(\frac{k}{\text{h}^{-1}}\right) = -\frac{8938}{T/\text{K}} + 20.40$$

（1）在 30℃时，药物第一小时的分解率是多少？

（2）若此药物分解 30%时即认为失效，那么药物在 30℃下保存的有效期为多长时间？

（3）欲是有效期延长两年以上，则保存温度不能超过多少度？

解：在 30℃时，速率常数为

$$\ln\left(\frac{k}{\mathrm{h}^{-1}}\right)=-\frac{8938}{T/\mathrm{K}}+20.40=-\frac{8938}{303.15}+20.4=-9.084$$

即：$k = 1.135\times10^{-4}\mathrm{h}^{-1}$

（1）t =1h 时：$\ln\frac{1}{1-x}=kt$，即 $\ln\frac{1}{1-x}=1.135\times10^{-4}\times1$

则：$x = 1.13\times10^{-4}$（0.0113%）

（2）当 $x = 30\%$时：

$$t=\frac{1}{k}\ln\frac{1}{1-x}=\frac{1}{1.135\times10^{-4}}\ln\frac{1}{1-30\%}=3.143\times10^{3}\,\mathrm{h}$$

（3）t =2a=2×365×24 = 17520h ，$x = 30\%$时

$$k_2=\frac{1}{t}\ln\frac{1}{1-x}=\frac{1}{17520}\ln\frac{1}{1-30\%}=2.036\times10^{-5}\,\mathrm{h}^{-1}$$

即有：$\ln\left(\frac{2.036\times10^{-5}}{\mathrm{h}^{-1}}\right)=-\frac{8938}{T/\mathrm{K}}+20.40$

则：T = 286.46K　t =286.46 – 273.15 = 13.31℃

10.33 某一级对行反应 $\mathrm{A}\underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}}\mathrm{B}$ 的速率常数与温度的关系式分别为：

$$\ln\left(\frac{k_1}{\mathrm{s}^{-1}}\right)=-\frac{4605}{T/\mathrm{K}}+9.210\qquad \ln K=\frac{4605}{T/\mathrm{K}}-9.210\qquad K=\frac{k_1}{k_{-1}}$$

且 $c_{\mathrm{A},0} = 0.5\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$，$c_{\mathrm{B},0} = 0.05\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$。试计算：

（1）逆反应的活化能；

（2）400K 时，反应 10s 时 A、B 的浓度 c_A，c_B；

（3）400K 时，反应达到平衡时的 A、B 的浓度 $c_{\mathrm{A},e}$，$c_{\mathrm{B},e}$；

解：（1）因为 $K=\frac{k_1}{k_{-1}}$

即：$\ln\frac{k_{-1}}{\mathrm{s}^{-1}}=\ln\frac{k_1}{\mathrm{s}^{-1}}\text{-}\ln K=-\frac{9210}{T/\mathrm{K}}+18.420$

则：$\ln\frac{k_{-1}}{\mathrm{s}^{-1}}=-\frac{9210}{T/\mathrm{K}}+18.420$

由 Arrhenius 公式，$\ln k=-\frac{E_\mathrm{a}}{R}\frac{1}{T}+\ln A$ 可知

E_a= 9210×8.314= 76.57kJ·mol^{-1}

（2）T= 400K 时， $\ln\left(\frac{k_1}{s^{-1}}\right)=-\frac{4605}{T/K}+9.210\ =-2.303$，即$k_1=0.1s^{-1}$

$$\ln\frac{k_{-1}}{s^{-1}}=-\frac{9210}{T/K}+18.420=-4.605，即k_{-1}=0.01s^{-1}$$

$$-\frac{dc_A}{dt}=k_1c_A-k_{-1}c_B=k_1c_A-k_{-1}\left[c_{B,0}+\left(c_{A,0}-c_A\right)\right]=11k_{-1}c_A-k_{-1}\left(c_{A,0}+c_{B,0}\right)$$

即： $\frac{dc_A}{dt}+11k_{-1}c_A=k_{-1}\left(c_{A,0}+c_{B,0}\right)$

解一阶非齐次线性方程的解为： $c_A=\frac{\left(c_{A,0}+c_{B,0}\right)}{11}+\frac{\left(10c_{A,0}-c_{B,0}\right)}{11}\exp^{-11k_{-1}t}$

$$c_A=\frac{0.55}{11}+\frac{\left(0.5\times10-0.05\right)}{11}\exp^{-11\times0.01\times10}=0.20mol\cdot dm^{-3}$$

$$c_B = 0.05 + (0.5-0.20) = 0.35\ mol\cdot dm^{-3}$$

（3）T= 400K 时， $\ln K=\frac{4605}{T/K}-9.210=\frac{4605}{400}-9.210=2.303$

即：$K=10$

因为：$K=\frac{c_{B,e}}{c_{A,e}}=\frac{c_{B,e}}{c_{A,0}-\left(c_{B,e}-c_{B,0}\right)}$

即：$\frac{c_{B,e}}{0.5-\left(c_{B,e}-0.05\right)}=10$，即$c_{B,e}=0.5mol\cdot dm^{-3}$

$$c_{A,e}=0.5-\left(0.5-0.05\right)=0.05mol\cdot dm^{-3}$$

11.34 某反应由相同初始浓度开始到转化率达 20 %所需时间，在 40 ºC 时为 15 min，60 ºC 时为 3 min。试计算此反应的活化能。

解：根据 Arrhenius 公式

$$E_a=\frac{RT_1T_2}{\left(T_2-T_1\right)}\ln\frac{k_2}{k_1}$$

由于对于任意级数的化学反应，如果初始浓度和转化率相同，

$$\frac{k_2}{k_1}=\frac{t_1}{t_2}=\frac{15}{3}=5$$

@李臻楠

@李臻毓
@李臻毓
@李臻毓

版权说明：本文档由用户提供并上传，收益归属内容提供方，若内容存在侵权，请进行举报或认领

相关推荐

- 天大物化第六版答案pdf天津大学-第六版-物理化学下册习题答案课后答案
- 天津大学第五版物理化学下册习题解答解读
- 《物理化学》第五版(天津大学物理化学教研室 著)课后习题答案 高等教育出版社
- 物理化学课后习题及答案(天津大学)
- 天大物化第六版答案pdf

猜你想看

- 天津大学_第五版_物理化学下册习题答案
- 物理化学课后习题及答案天津大学
- 天津大学 第五版 物理化学下册习题答案
- 物理化学(简明版)作者天津大学物理化学教研室习题答案
- 天津大学物理化学第五版下册习题答案

相关好店

微力试卷
「互联网」

fkoeqsl11
「其它」

趋势小屋
「其它」

超越高度
「教育」

好大一棵树和远方
「教育」

冷清秋教育
「教育」

工具
收藏
送VIP
领福利
下载文档